ORSAY

n° d'ordre : 2125

T H E S E

présentée

A l'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR 3ème CYCLE

Spécialité : SCIENCES DES MATERIAUX

Option : MATERIAUX

par

Mahmoud GHOMI

Sujet de la Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DIFFUSION RAMAN DE L'IODURE DE SODIUM DOPE AVEC DES CENTRES F.

Soutenue le 25 Juin 1976, devant la Commission d'Examen

MM.	J.P. CHAPELLE	Président
	M. BILLARDON	Examinateurs
	J.P. MON	
Mme	L. TAUREL	

T H E S E

présentée

A l'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR 3ème CYCLE

Spécialité : SCIENCES DES MATERIAUX

Option : MATERIAUX

par

Mahmoud GHOMI

Sujet de la Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DIFFUSION RAMAN DE L'IODURE DE SODIUM DOPE AVEC DES CENTRES F.

Soutenue le Juin 1976, devant la Commission d'Examen

MM.	J.P. CHAPELLE	Président
	M. BILLARDON	Examinateurs
	J.P. MON	
Mme	L. TAUREL	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique Cristalline. Je tiens à remercier vivement Monsieur le Professeur Chapelle, Directeur du Laboratoire, de m'avoir accueilli parmi ses chercheurs et de m'avoir orienté vers un domaine de recherche passionnant.

Les conseils et les encouragements de Madame le Professeur Taurel ont été les causes principales de mon avancement dans l'aboutissement de ce présent mémoire. Qu'elle reçoive ici, l'expression de mes sincères remerciements et gratitudes.

Je remercie aussi, particulièrement, J.P. Buisson ; ses conseils et son aide m'ont permis de mener à bien diverses expériences et d'en interpréter les résultats.

Je remercie, enfin, l'ensemble des chercheurs, ingénieurs et techniciens qui constitue l'infrastructure du laboratoire et tout particulièrement Madame Chapon qui a consacré de nombreuses heures à la réalisation dactylographique de ce mémoire.

o

o o

o

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION..... 1

CHAPITRE I : CALCUL DES COURBES DE DISPERSION ET DE DENSITE DES PHONONS

I-1- Introduction..... 2
I-2- Rappels de la théorie du réseau parfait..... 2
I-3- Structure de l'iodure de sodium..... 5
I-4- Courbe de dispersion des phonons..... 5
I-5- Calcul des courbes de dispersion à 100°K..... 13
I-6- Calcul de la densité d'états des phonons..... 15
I-7- Courbes de dispersion et de densité d'états des phonons à 300°K..... 17
I-8- Conclusion..... 17

CHAPITRE II : RAPPEL DES REGLES DE SELECTION RELATIVES A L'EFFET RAMAN

II-1- Généralités sur la diffusion Raman..... 20
II-2- Section différentielle efficace de la diffusion Raman 27
II-3- Diffusion Raman du 1er ordre (régles de sélection)... 28
II-4- Diffusion Raman du 2ème ordre (régles de sélection).. 33
II-5- Intensité Raman diffusée (2ème ordre)..... 41

CHAPITRE III : SPECTRES RAMAN DU 2ème ORDRE DE NaI PUR

III-1- Introduction..... 44
III-2- Détails expérimentaux..... 44
III-3- Résultats expérimentaux..... 49
III-4- Interprétation des résultats expérimentaux..... 52
III-5- Conclusion et discussion..... 57

CHAPITRE IV : FORMATION ET PROPRIETES DES CENTRES F DANS NaI

IV-1- Généralités sur la formation des centres F dans NaI.. 61
IV-2- Etude expérimentale de la formation des centres colorés dans NaI..... 62
IV-3- Propriétés des centres responsables de la bande F et de la bande A..... 67
IV-4- Conclusion..... 74

CHAPITRE V : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DIFFUSION RAMAN DE NaI DOPE AVEC LES CENTRES F

V-1- Introduction..... 75
V-2- Etude expérimentale de la diffusion Raman par excitation dans la bande F..... 75
V-3- Etude expérimentale de la diffusion Raman par excitation avec la raie verte de l'argon-ionisé (λ = 5145 Å) 88
V-4- Conclusion..... 93

CHAPITRE VI : INTERPRETATION DES SPECTRES DE DIFFUSION RAMAN DES CENTRES F DANS NaI

VI-1- Rappels des approximations faites dans le calcul de la diffusion Raman par les centres F..... 96
VI-2- Résultats de la théorie de Benedek et Nardelli..... 100
VI-3- Comparaison entre les spectres calculés (en valeur relative) et expérimentaux..... 102

CONCLUSION..... 110

APPENDICE 1..... 111

APPENDICE 2..... 115

REFERENCES..... 117

INTRODUCTION

Le but que nous nous sommes proposés est l'étude de la diffusion Raman des centres F dans Na I dont la structure est celle du chlorure de sodium. Dans ce cristal, la diffusion Raman du premier ordre est interdite. Nous avons été conduits à étudier, au préalable, la diffusion Raman du deuxième ordre entre 10 K et 300 K, de telle sorte que les résultats obtenus antérieurement à 300 K par Krauzman[12] ont pu être précisés.

CHAPITRE I : CALCUL DES COURBES DE DISPERSION ET DE DENSITE D'ETATS DES PHONONS

I - 1 - INTRODUCTION

Dans cette première partie, nous nous proposons de calculer les courbes de dispersion des phonons de l'iodure de sodium pur, ainsi que les courbes de densité d'états des phonons.

Le modèle théorique utilisé, afin de rendre compte des forces de liaison entre les ions du cristal, est un modèle à coquille dont les paramètres ont été adaptés de façon à pouvoir obtenir les courbes de dispersion des phonons déterminées à partir des mesures de la diffusion inélastiques des neutrons à 100° K [1] .

I - 2 - RAPPELS DE LA THEORIE DYNAMIQUE DU RESEAU PARFAIT - NOTATIONS UTILISEES

La position du $k^{ième}$ atome de la $\ell^{ième}$ maille primitive est définie par la relation :

$$\vec{r}\begin{pmatrix}\ell\\k\end{pmatrix} = \vec{r}(\ell) + \vec{r}(k) \qquad \text{I-1}$$

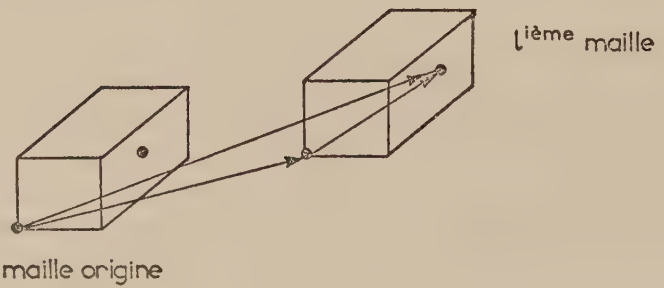


Figure I-1

Envisageons les atomes en mouvement autour de leur position d'équilibre. A un instant donné, le déplacement de l'atome $\begin{pmatrix}\ell\\k\end{pmatrix}$ est représenté par un vecteur d'élongation $\vec{u}\begin{pmatrix}\ell\\k\end{pmatrix}$. La nouvelle position de l'atome $\vec{r}\begin{pmatrix}\ell\\k\end{pmatrix}$ est :

$$\vec{r}'\begin{pmatrix}\ell\\k\end{pmatrix} = \vec{r}\begin{pmatrix}\ell\\k\end{pmatrix} + \vec{u}\begin{pmatrix}\ell\\k\end{pmatrix} \qquad \text{I-2}$$

L'hamiltonien H du système constitué par les atomes du réseau parfait s'écrit :

$$H = T + \Phi \qquad \text{I-3}$$

où :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k,\alpha} m_k \dot{u}_\alpha^2\begin{pmatrix}\ell\\k\end{pmatrix} \qquad \text{I-4a}$$

et

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{\alpha\ell k} \left(\frac{\partial\Phi}{\partial u_\alpha\begin{pmatrix}\ell\\k\end{pmatrix}}\right)_0 u_\alpha\begin{pmatrix}\ell\\k\end{pmatrix} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\ell k\\ \beta\ell' k'}} \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial u_\alpha\begin{pmatrix}\ell\\k\end{pmatrix} \partial u_\beta\begin{pmatrix}\ell'\\k'\end{pmatrix}}\right)_0 u_\alpha\begin{pmatrix}\ell\\k\end{pmatrix} u_\beta\begin{pmatrix}\ell'\\k'\end{pmatrix} + \ldots. \qquad \text{I-4b}$$

$u_\alpha\begin{pmatrix}\ell\\k\end{pmatrix}$ représente la composante cartésienne du vecteur déplacement et $\alpha,\beta = x, y, z$, m_k est la masse de l'atome k.

Dans le développement de Φ, le terme constant peut être négligé. Le deuxième terme est également nul, puisque le cristal non déformé est en équilibre.

Dans ce qui suit, nous allons nous placer dans le cadre de l'approximation harmonique, qui a pour effet de négliger tous les termes d'ordre supérieur à 2 dans le développement de Φ. En conséquence, l'équation du mouvement de l'atome $\begin{pmatrix}\ell\\k\end{pmatrix}$ est de la forme :

$$m_k \ddot{u}_\alpha\begin{pmatrix}\ell\\k\end{pmatrix} = - \sum_{\beta\ell' k'} \Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\ell\ell'\\kk'\end{pmatrix} u_\beta\begin{pmatrix}\ell'\\k'\end{pmatrix} \qquad \text{I-5}$$

où

$$\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\ell\ell'\\kk'\end{pmatrix} = \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial u_\alpha\begin{pmatrix}\ell\\k\end{pmatrix} \partial u_\beta\begin{pmatrix}\ell'\\k'\end{pmatrix}}\right)_0$$

Lorsqu'on cherche les solutions de l'équation (I-5) sous forme d'ondes planes progressives, en tenant compte du théorème de Bloch : on a

$$\vec{u}\begin{pmatrix}\ell\\k\end{pmatrix} = m_k^{-1/2}\,\vec{U}(k,\vec{q})\,\exp i\left[\omega(\vec{q}) + \vec{r}\begin{pmatrix}\ell\\k\end{pmatrix}\cdot\vec{q}\right] \qquad \text{I-6}$$

où $\vec{q}$ est le vecteur d'onde et $\vec{U}(k,\vec{q})$ représente le vecteur du déplacement de l'atome $\begin{pmatrix}0\\k\end{pmatrix}$. En remplaçant (I-6) dans (I-5) on trouve :

$$\omega^2(\vec{q})\,U_\alpha(k,\vec{q}) = \sum_{\beta,\,\ell',k'} (m_k\,m_{k'})^{-1/2}\,\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}\ell\ell'\\kk'\end{pmatrix}\exp i\left[\vec{r}\begin{pmatrix}\ell'\\k'\end{pmatrix} - \vec{r}\begin{pmatrix}\ell\\k\end{pmatrix}\right]\cdot\vec{q} \times U_\beta(k',\vec{q}) \qquad \text{I-7}$$

L'équation (I-7) se met, alors, sous la forme :

$$\omega^2(\vec{q})\,U_\alpha(k,\vec{q}) = \sum_{\beta,k'} A_{\alpha\beta}(kk',\vec{q})\,U_\beta(k'\vec{q}) \qquad \text{I-8a}$$

où :

$$A_{\alpha\beta}(kk',\vec{q}) = \sum_b (m_k\,m_{k'})^{-1/2}\,\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix}0\ b\\kk'\end{pmatrix}\exp i(\vec{q}\cdot\vec{t}_b) \qquad \text{I-8b}$$

représente l'un des éléments de la matrice dynamique de Fourier et $\vec{t}_b = \vec{r}\begin{pmatrix}\ell'\\k'\end{pmatrix} - \vec{r}\begin{pmatrix}\ell\\k\end{pmatrix}$ est une translation du réseau.

Par conséquent, la symétrie de translation du réseau parfait, envisagée dans la solution de l'équation de mouvement (I-6) nous amène à réduire le nombre des équations de mouvement (I-8a), pour chaque vecteur $\vec{q}$, à 3r (r étant le nombre d'atomes dans la maille primitive).

La matrice dynamique $\left[A_{\alpha\beta}(kk',\vec{q})\right]$, est une matrice d'ordre 3r dont les valeurs propres sont les carrés des fréquences des modes normaux de vibration. Soit $\omega_\lambda^2(\vec{q})$, une de ces valeurs propres, à laquelle on peut attribuer 3r composantes du vecteur déplacement. La longueur de ces vecteurs de déplacement peut être arbitrairement choisie. On peut, cependant, construire à partir de ces vecteurs propres, un ensemble orthonormé de vecteurs, $\vec{U}_\alpha(k,\vec{q},\lambda)$ qui satisfont aux relations d'orthonormalité et de fermeture suivantes :

$$\sum_{k\alpha} U_\alpha(k,\vec{q},\lambda)\,U_\alpha^+(k\vec{q},\lambda') = \delta_{\lambda\lambda'}$$

$$\sum_{\lambda} U_\alpha(k,\vec{q},\lambda)\,U_\beta^+(k',\vec{q}\lambda) = \delta_{\alpha\beta}\delta_{kk'} \qquad \text{I-9}$$

I - 3 - STRUCTURE DE L'IODURE DE SODIUM

Le groupe spatial de Na I est, comme pour Na Cl: O_h^5.

Le réseau de Bravais est constitué d'un réseau cubique à faces centrées, dont la maille a pour longueur a_1 = 6,46 Å.

Le shéma de la première zone de Brillouin du réseau réciproque est indiqué figure I-3. Les axes X, Y et Z sont dirigés suivant les trois directions [100], [010] et [001], soient, les axes quaternaires du cristal. Le point Γ, situé au centre de la 1ère zone possède la symétrie O_h. Nous avons ainsi indiqué un certain nombre de points utilisés pour calculer les courbes de dispersion des phonons. Les 3 points X, K, L situés en bord de zone suivant les directions [100], [110] et [111] possèdent respectivement la symétrie D_{4h}, C_{2v} et D_{3d}. Trois autres points Σ, Δ, Λ de positions quelconques suivant les axes [100], [110] et [111] possèdent respectivement la symétrie C_{2v}, et C_{4v} et C_{3v}.

I - 4 - COURBES DE DISPERSION DES PHONONS

La base du cristal étant constituée par deux ions, la matrice dynamique de Fourier est une matrice 6x6. Les courbes de dispersion des phonons sont constituées de 6 branches pour chaque direction de $\vec{q}$, dont trois sont attribuées aux modes acoustiques et trois autres aux modes optiques.

I - 4.a - Résultats de l'étude de la diffusion des neutrons

Il est possible d'obtenir les courbes de dispersion des phonons par la diffusion inélastique des neutrons. Woods et al.[1] [3] ont déterminé ainsi les courbes de dispersion des phonons du cristal de Na I pur à 100°K .

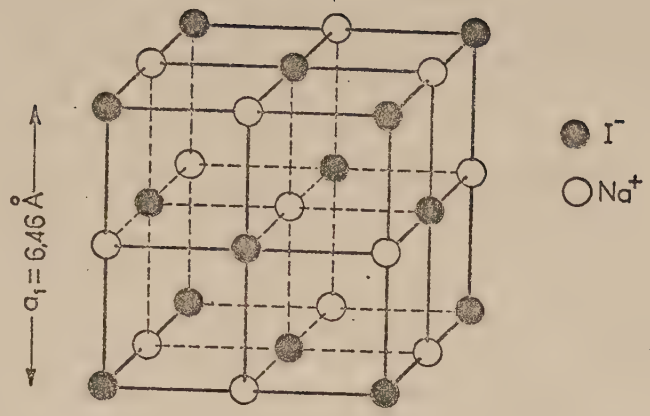


Figure I-2. Maille élémentaire de Na I

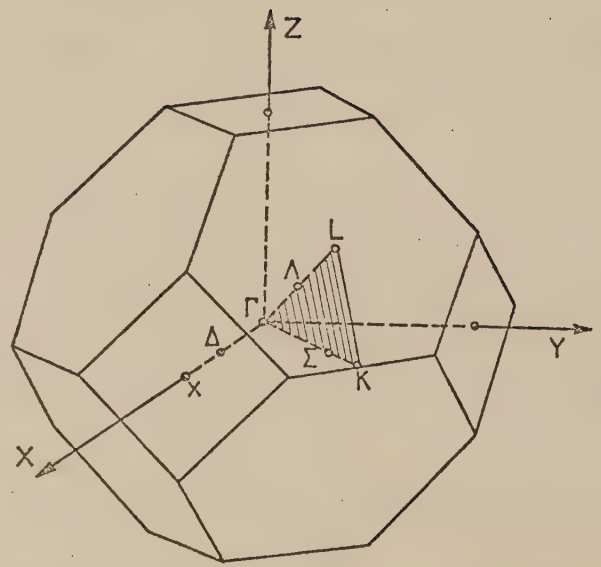


Figure I-3. Première zone de Brillouin relative à la structure cubique à faces centrées

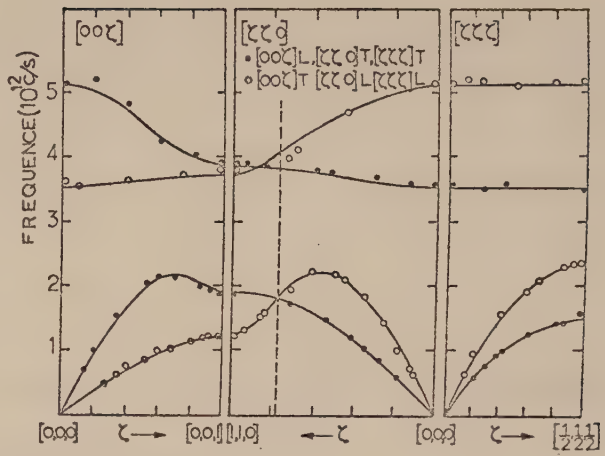


Figure I-4a. Courbes de dispersion de Na I [1]

{ Points expérimentaux [1] — Courbes calculées [2] —

Extrémité de la 1ère zone de Brillouin suivant la direction [110]

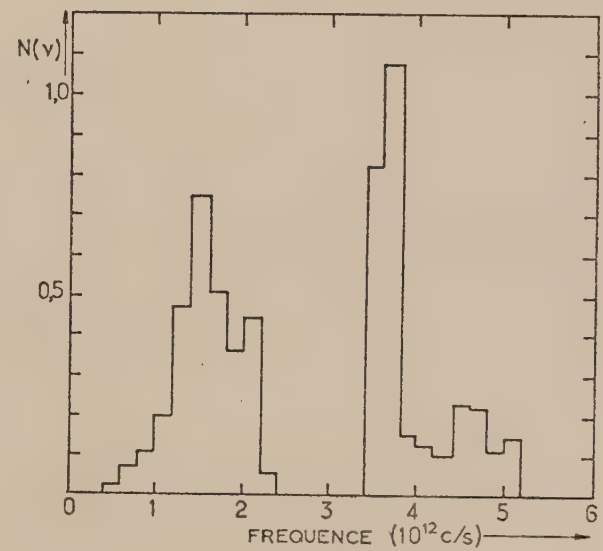


Figure I-4b. Courbe de la densité d'états [2]

Cette technique permet de déterminer l'énergie et le vecteur d'onde du phonon interagissant avec le neutron incident lors de la diffusion inélastique du neutron. Ceci est possible en tenant compte de deux lois physiques qui régissent la diffusion : celle de la conservation de l'énergie et celle de la conservation du vecteur d'onde.

Sur la figure I-4.a nous avons indiqué les points expérimentaux qui constituent les diverses branches acoustiques et optiques pour les trois directions du vecteur d'onde suivant $[10\bar{0}]$, $[1\bar{1}0]$ et $[11\bar{1}]$.

Par suite de la symétrie, les modes transversaux sont doublement dégénérés suivant les deux directions $[10\bar{0}]$ et $[11\bar{1}]$, c'est ainsi que le nombre de branches se réduit à 4. Dans la direction $[1\bar{1}0]$, il n'y a pas de dégénérescence pour les modes transversaux. Cependant, ces auteurs n'indiquent qu'un de ces deux types de modes. Les branches acoustiques et optiques relatives aux modes transversaux dont la "polarisation" se situe dans le plan XY (Fig. I-3) ne sont pas indiquées sur la figure I-4.a.

I - 4.b - Courbes de dispersion calculées

Afin de calculer les courbes de dispersion, il est nécessaire de connaître les constantes de force $\Phi_{\alpha\beta}\binom{0\ b}{kk'}$ qui sont proportionnelles aux éléments de la matrice dynamique de Fourier (équation I-8),

Divers modèles théoriques ont été utilisés afin de rendre compte des forces interagissant entre les deux ions au sein du cristal. Rappelons que dans les cristaux ioniques 2 types de forces de liaison sont envisagées : les forces coulombiennes, dites à longue distance et les forces à courte distance qui sont caractéristiques des modèles utilisés. Le modèle le plus développé qui rend le mieux compte des résultats expérimentaux est le modèle à coquille dont nous allons indiquer les caractéristiques[2] :

On suppose que chaque ion est constitué par un "coeur" comprenant le noyau et les électrons internes de charge X_e. Ce "coeur" est couplé de façon isotrope au nuage électronique appelé "coquille" de charge Y_e ($X + Y = Z$), par l'intermédiaire d'un "ressort" de constante de force k. Le centre de la coquille peut se déplacer par rapport à celui du coeur lors de la vibration des ions (Fig. I-6), ceci donne naissance à une polarisabilité électronique.

Dans le cas de l'ion libre, la polarisabilité électronique est :

$$\alpha = \frac{(Y_e)^2}{k}$$

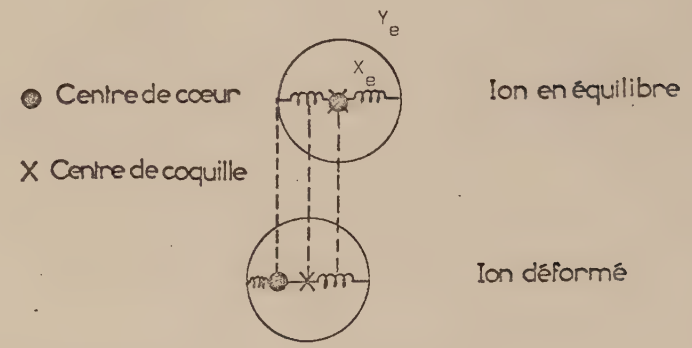


Figure I-6. Ion polarisable

Le modèle à coquille rend compte du fait que les forces à courte distance induisent une polarisabilité électronique au cours du déplacement des ions, ainsi qu'une polarisabilité ionique due à la pénétration des couches électroniques externes des ions.

Les forces qui s'exercent entre deux ions voisins sont schématiquement représentées figure I-7.

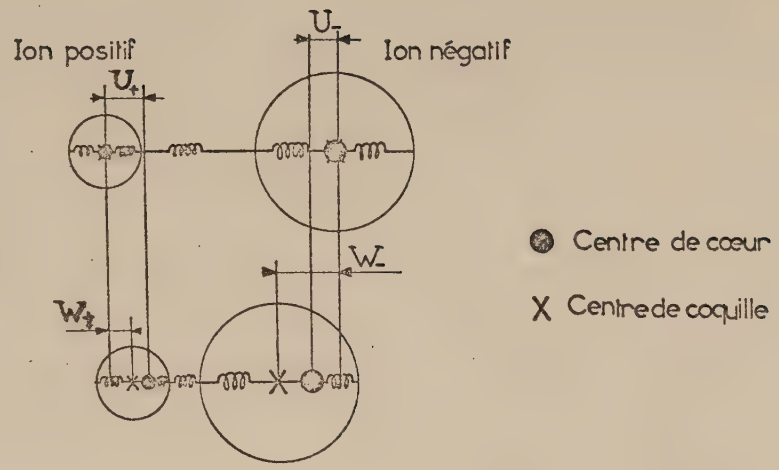


Figure I-7. Modèle à coquille

$u_\pm$ et $W_\pm$ sont respectivement des déplacements des coeurs et des coquilles

Quatre types de constantes de forces à courte distance interviennent :

Entre les coquilles notées 3 et 4 : $\Phi_{\alpha\beta}^{(S)}\begin{pmatrix} \ell & \ell' \\ 3 & 4 \end{pmatrix}$

Entre les coeurs notés 1 et 2 : $\Phi_{\alpha\beta}^{(D)}\begin{pmatrix} \ell & \ell' \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ I-10

Entre le coeur positif et la coquille négative : $\Phi_{\alpha\beta}^{(F)}\begin{pmatrix} \ell & \ell' \\ 1 & 4 \end{pmatrix}$

Entre le coeur négatif et la coquille positive : $\Phi_{\alpha\beta}^{(F)}\begin{pmatrix} \ell & \ell' \\ 3 & 2 \end{pmatrix}$

Ces deux dernières constantes de force sont supposées, en général, égales, c'est-à-dire :

$$\Phi_{\alpha\beta}^{(F)}\begin{pmatrix} \ell & \ell' \\ 1 & 4 \end{pmatrix} = \Phi_{\alpha\beta}^{(F)}\begin{pmatrix} \ell & \ell' \\ 3 & 2 \end{pmatrix} \qquad \text{I-11}$$

Les éléments des matrices associées à ces constantes de force sont de la forme :

$$S_{\alpha\beta} = -\sum_{\ell'} \Phi_{\alpha\beta}^{(S)}\begin{pmatrix} \ell & \ell' \\ 3 & 4 \end{pmatrix} \exp i\vec{q}\cdot\left[\vec{r}\begin{pmatrix} \ell' \\ k' \end{pmatrix} - \vec{r}\begin{pmatrix} \ell \\ k \end{pmatrix}\right]$$

$$D_{\alpha\beta} = -\sum_{\ell'} \Phi_{\alpha\beta}^{(D)}\begin{pmatrix} \ell & \ell' \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \exp i\vec{q}\cdot\left[\vec{r}\begin{pmatrix} \ell' \\ k' \end{pmatrix} - \vec{r}\begin{pmatrix} \ell \\ k \end{pmatrix}\right] \qquad \text{I-12}$$

$$F_{\alpha\beta} = -\sum_{\ell'} \Phi_{\alpha\beta}^{(F)}\begin{pmatrix} \ell & \ell' \\ 1 & 4 \end{pmatrix} \exp i\vec{q}\cdot\left[\vec{r}\begin{pmatrix} \ell' \\ k' \end{pmatrix} - \vec{r}\begin{pmatrix} \ell \\ k \end{pmatrix}\right]$$

Cowley et al.[2] montrent que, compte tenu de ce modèle, les équations de mouvement relatives aux coeurs et aux coquilles se mettent sous les formes suivantes :

$$m\omega^2\vec{U} = (R + Z\,C\,Z)\vec{U} + (T + Z\,C\,Y)\vec{W} \qquad \text{I-13}$$

$$0 = (T^T + Y\,C\,Z)\vec{U} + (S + Y\,C\,Y)\vec{W} \qquad \text{I-14}$$

où S, T et R sont des matrices relatives aux interactions à courte distance : T^T est la transposée de T ; m, Z et Y sont les matrices diagonales exprimant la masse, la charge ionique et la charge des coquilles. U et W sont les vecteurs qui représentent les déplacements des coeurs et des coquilles (Fig. I-7). Dans l'équation (I-14) la masse des coquilles est supposée nulle.

Cowley et al. font les approximations suivantes :

1) On ne considère que les interactions à courte distance entre un ion négatif et les six ions positifs premiers proches voisins et entre l'ion considéré et les seconds voisins.

2) Parmi toutes les forces à courte distance, on se limite à envisager celles exercées entre les coquilles. Cette approximation entraîne :

Il est alors possible de calculer les courbes de dispersion à l'aide des équations (I-13) et (I-14). Les paramètres utilisés par Cowley et al.[2] sont indiqués dans le tableau (I-1A). Les courbes de dispersion ainsi calculées rendent bien compte des résultats expérimentaux à 100°K obtenus par la diffusion de neutrons.

I - 5 - CALCULS DES COURBES DE DISPERSION A 100°K

Les courbes de dispersion des phonons ont été calculées †, en utilisant le modèle théorique de Cowley expliqué dans le paragraphe I-4b et en employant le programme mis au point par A. Sadoc[4] pour calculer les courbes de dispersion des phonons dans Rb Cl. Afin de rendre compte des courbes de dispersion expérimentales obtenues par les mesures de la diffusion des neutrons, nous avons été ensuite conduits à modifier légèrement les paramètres du modèle à coquille de Cowley, dans les barres d'erreurs proposées par cet auteur[2]. Les valeurs utilisées pour ces paramètres sont indiquées au tableau (I-1A). Les courbes de dispersion ainsi obtenues sont montrées sur la figure I-8.

Paramètres	A Cowley[2]	B J.P. Buisson[30]	Unités
A_{12}	9.94	9.94	
B_{12}	- 0.8028	- 0.80	$\frac{e^2}{2v}$
B'_{12}	0.0446	- 0.06	
A_{22}	0.618	0.70	($v = 2\,r_0^3$)
B_{22}	- 0.041	- 0.026	
Polarisabilité électronique:			
α_1	1.98	2.30	
α_2	4.34	4.20	
Polarisabilité ionique:			10^{-24} cm^3
d_1	- 0.112	- 0.082	
d_2	0.136	0.157	
Z	0.89	0.89	$e = 4.8 \times 10^{-10}$ e.s.c.g.s.

† Les calculs ont été effectués par J.P. BUISSON

$$F = D = 0$$
$$R = S = T \qquad \text{I-15}$$

Ceci étant dit, on considère une force centrale entre les anions et une force non centrale entre les anions et les cations. On sera ensuite amené à définir les constantes de force relatives à des interactions à courtes distances

$$\left(\frac{\partial^2 V_{12}}{\partial r^2}\right)_{//}\Big|_{r=r_0} = \frac{e^2 A_{12}}{2v}$$

$$\left(\frac{\partial^2 V_{12}}{\partial r^2}\right)_{\perp}\Big|_{r=r_0} = \frac{e^2 (B_{12} + B'_{12})}{2v} \qquad \text{I-16}$$

$$\left(\frac{\partial^2 V_{22}}{\partial r^2}\right)_{//}\Big|_{r=r_1} = \frac{e^2 A_{22}}{2v}$$

$$\left(\frac{\partial^2 V_{22}}{\partial r^2}\right)_{\perp}\Big|_{r=r_1} = \frac{1}{r_1}\left(\frac{\partial V_{22}}{\partial r}\right)_{//}\Big|_{r=r_1} = \frac{e^2 B_{22}}{2v}$$

où V_{12} représente l'énergie potentielle relative à l'interaction à courte distance entre les premiers proches voisins (1 : cation, 2 : anion) et V_{22} celle entre les seconds voisins.

A_{12} et B_{12} sont les constantes de force "longitudinale" et "transversale" entre l'anion et le cation.

A_{22} et B_{22} sont les constantes de force "longitudinale" et "transversale" entre les deux anions.

B'_{12} est la constante de force "transversale" due à la force non-centrale entre l'anion et le cation.

$v = 2\,r_0^3$ étant le volume de la maille primitive du réseau cubique à faces centrées.

La condition de stabilité du réseau $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial r}\right)_{r=r_0} = 0$ implique que l'on ait :

$$B_{12} + 2\,B_{22} = -\frac{2}{3}\,\alpha_M\,Z^2 \qquad \text{(I-17)}$$

(α_M constante de Madelung = 1.7475, Z charge ionique)

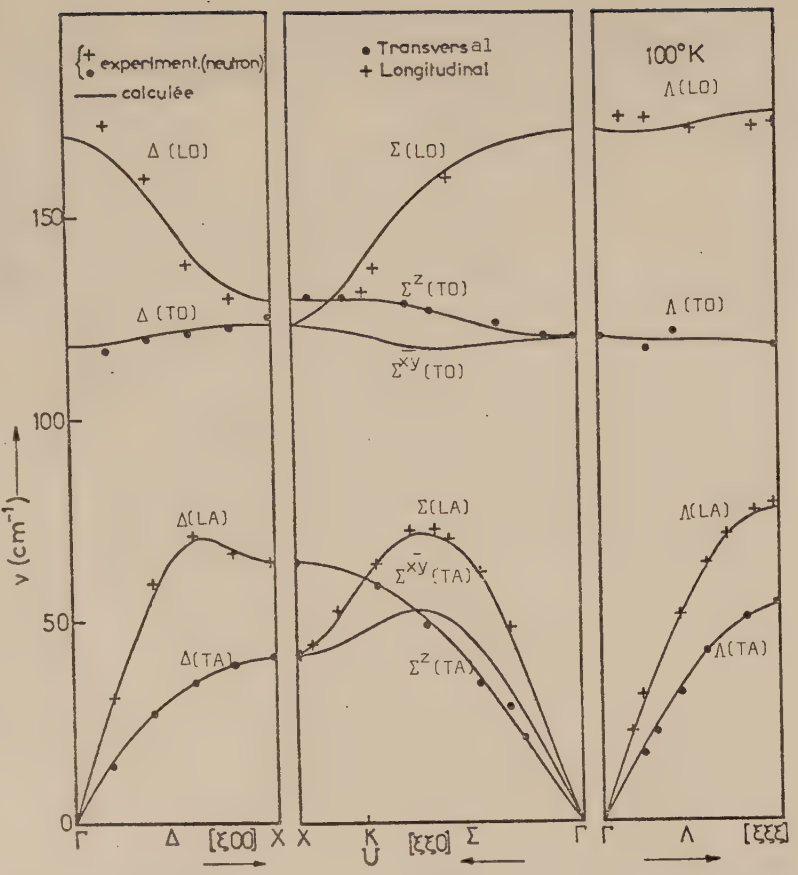


Figure I-8. Courbes de dispersion des phonons à 100°K
Les résultats expérimentaux (+, •)[1] sont ceux indiqués sur la figure I-4b.

I - 6 - CALCUL DE LA DENSITE D'ETATS DES PHONONS

Dans un cristal de structure Na Cl, la densité d'états de phonons $\rho_\omega^{(0)}$ est fournie par l'expression[5] :

$$\rho_\omega^{(0)} = \frac{1}{6N} \sum_{q,\lambda} \delta(\omega_{q,\lambda} - \omega) \qquad \text{I-18}$$

$\omega_{(q,\lambda)}$ est l'une des six pulsations propres de la matrice dynamique correspondant au vecteur d'onde $\vec{q}$ (λ = 1,2 .....6). Le nombre de mailles N est lié à $\rho^0_{(\omega)}$ par la condition de normalisation :

$$\int \rho^0_{(\omega)}\, d\omega = 1 \qquad \text{I-19}$$

Lorsqu'on tient compte des propriétés de symétrie du réseau réciproque, il suffit d'effectuer la sommation (Σ') dans un élément de volume égal à 1/48ème de la première zone de Brillouin. La densité d'états $\rho^0_{(\omega)}$ s'exprime alors en fonction de la multiplicité $f_{(\vec{q})}$ du vecteur d'onde $\vec{q}$:

$$\rho^0_{(\omega)} = \frac{1}{6N} \sum'_{q,\lambda} f_{(\vec{q})}\, \delta(\omega_{q,\lambda} - \omega) \qquad \text{I-20}$$

La densité d'états peut être approximativement représentée par un histogramme d'intervalle $\Delta\omega$:

$$\rho^0_{(\omega)} = \frac{1}{6N\Delta\omega} \sum'_{q,\lambda} f_{(\vec{q})}$$

où la sommation est restreinte aux vecteurs d'onde $\vec{q}$ pour lesquels $\omega_{q\lambda}$ est dans l'intervalle ω et $\omega + \Delta\omega$.

Nous avons calculé l'histogramme de la densité d'états des phonons à 100K (fig. I-9) en utilisant un pas $\Delta\omega$ = 1 cm^{-1}. Les fréquences des modes $\omega_{q,\lambda}$ ont été déterminées à l'aide du modèle dynamique décrit précédemment (§ I-4b,).

La caractéristique essentielle de la courbe de densité d'états est la présence de maxima très aigus situés à 57 et 70 cm^{-1} pour les modes acoustiques et à 120 cm^{-1} pour les modes optiques. Par ailleurs, il existe un "gap" de fréquences séparant les modes acoustiques et optiques entre 75 et 116 cm^{-1}.

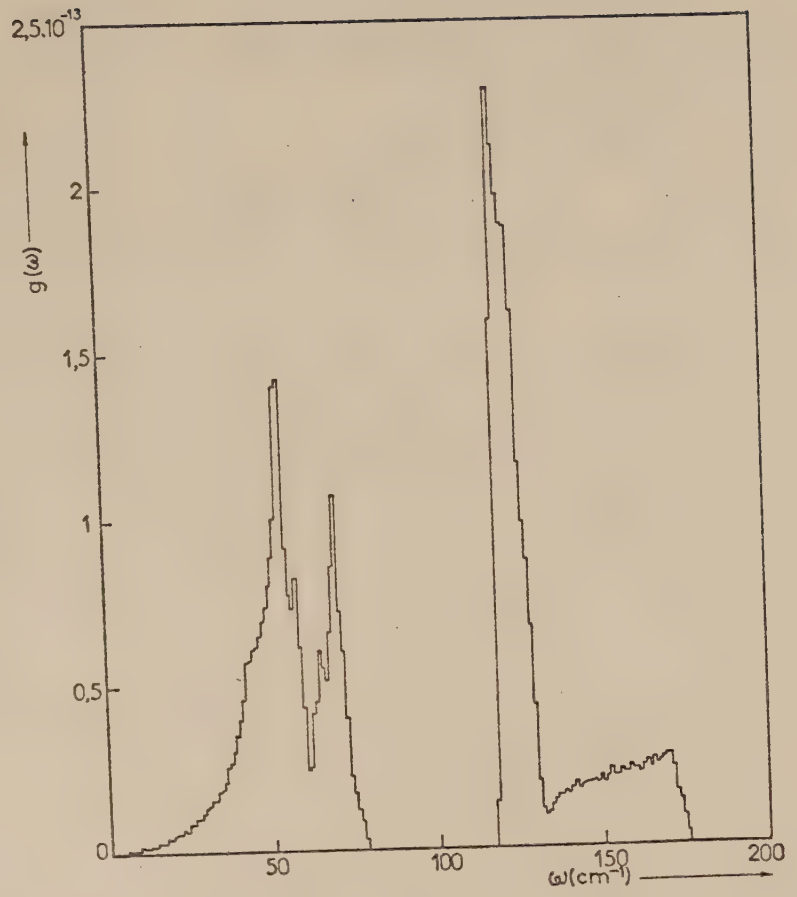


Figure I-9. Courbe de densité d'états de Na I à 90°K

I - 7 - COURBES DE DISPERSION ET DE DENSITE D'ETATS DES PHONONS A 300°K

A notre connaissance, aucune expérience n'a été faite afin d'obtenir les courbes de dispersion de Na I à 300°K. Karo et Hardy [6] ont calculé à l'aide d'un modèle de "déformation de dipôle" (D.D.) les courbes de dispersion et de densité d'états des phonons à 300°K. Les courbes de dispersion calculées par ces auteurs à 0°K rendent assez bien compte de la forme des courbes expérimentales obtenues à 110°K par la diffusion des neutrons (fig. I-10 et Fig. I-11).

I - 8 - CONCLUSION

Les courbes de dispersion et de densité d'états des phonons ont été calculées dans Na I pur à 100°K à l'aide du "modèle à coquille" proposé par Cowley et al. [2] et comparées aux courbes expérimentales. Nous avons pu améliorer la précision du calcul par rapport à celui de Cowley et al., en utilisant un pas $\Delta\omega$ six fois plus faible. Par ailleurs, nous avons calculé les courbes de dispersion correspondant à toutes les branches acoustiques et optiques lorsque le vecteur d'onde $\vec{q}$ est dirigé suivant les directions $[\bar{1}00]$, $[\bar{1}1\bar{0}]$, $[\bar{1}1\bar{1}]$. En particulier, lorsque $\vec{q}$ est // $[\bar{1}1\bar{0}]$, nous avons pu déterminer la courbe de dispersion lorsque l'onde est polarisée dans le plan XY. Ceci constitue une amélioration par rapport aux résultats de Cowley et al..

Nous indiquons dans le tableau I-3 les fréquences des points critiques qui correspondent à des points singuliers des courbes des densités d'états $\rho_\lambda^{(0)}(\omega)$ à 100°K. Nous avons également, en utilisant les courbes de dispersion calculées à 300°K par Karo et Hardy, indiqué les fréquences des points critiques à 300°K.

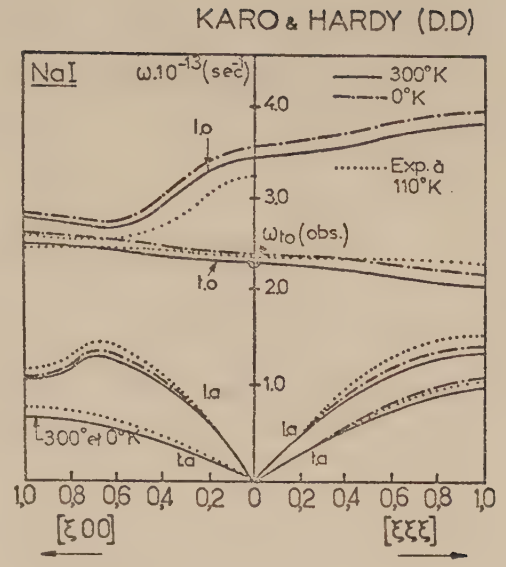


Figure I-10. Courbes de dispersion calculées par le modèle de déformation de dipôle [6].

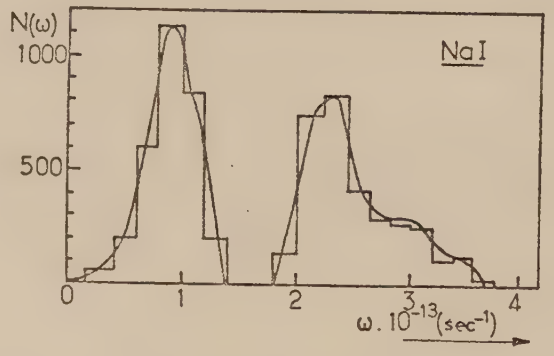


Figure I-11. Courbes de la densité d'états des phonons (D.D.) [6].

Points	T°(K)	TA	LA	TO	LO
Γ	100°K	--	--	119	169
	300°K	--	--	118	177
X	100°K	41	64	124	130
	300°K	41	62	122	120
L	100°K	52	77	118	175
	300°K	50	75	110	167
Δ	100°K	40	70	123	170
	300°K	36	68	120	130
Λ	100°K	50	75	119	175
	300°K	--	--	---	---

Points	T°(K)	$TA^{\bar{xy}}$	TA^{z}	LA	$TO^{\bar{xy}}$	TO^{z}	LO
Σ	100°K	52	59	71	120	130	170
	300°K	--	--	--	---	---	---
K	100°K	48	60	60	120	130	140
	300°K	--	--	--	---	---	---

Tableau I-3. Fréquence de certains points critiques à 300°K [6] et à 100°K.

CHAPITRE II : RAPPEL DES REGLES DE SELECTION RELATIVES A L'EFFET RAMAN

II - 1 - GENERALITES SUR LA DIFFUSION RAMAN

La lumière peut interagir de plusieurs façons avec la matière : elle peut être absorbée ou diffusée. En ce qui concerne l'effet Raman, on tient compte du moment dipôlaire oscillant induit par la lumière incidente qui peut révéler, en diffusion, les fréquences des modes de vibration des atomes au sein du cristal.

L'effet Raman est dû à la variation de la polarisabilité au rythme des vibrations des ions dans les cristaux. Ceci peut donner naissance au processus Raman du premier ordre ou d'ordres supérieurs, selon que le photon interagit avec un ou plusieurs phonons.

Nous distinguons, selon la fréquence de la radiation excitatrice :

1°) La diffusion Raman résonante

pour laquelle la longueur d'onde excitatrice de la lumière incidente se situe dans une bande d'absorption du cristal. Cet effet est le sujet du chapitre V, lorsqu'une impureté substitutionnelle telle que le centre F est introduite dans le cristal.

2°) La diffusion Raman non résonante :

où la longueur d'onde excitatrice de la lumière incidente n'est pas absorbée par le cristal. C'est le cas du processus Raman dans Na I pur dont le spectre d'absorption ne révèle aucune bande d'absorption dans le domaine visible (Fig. I-1).

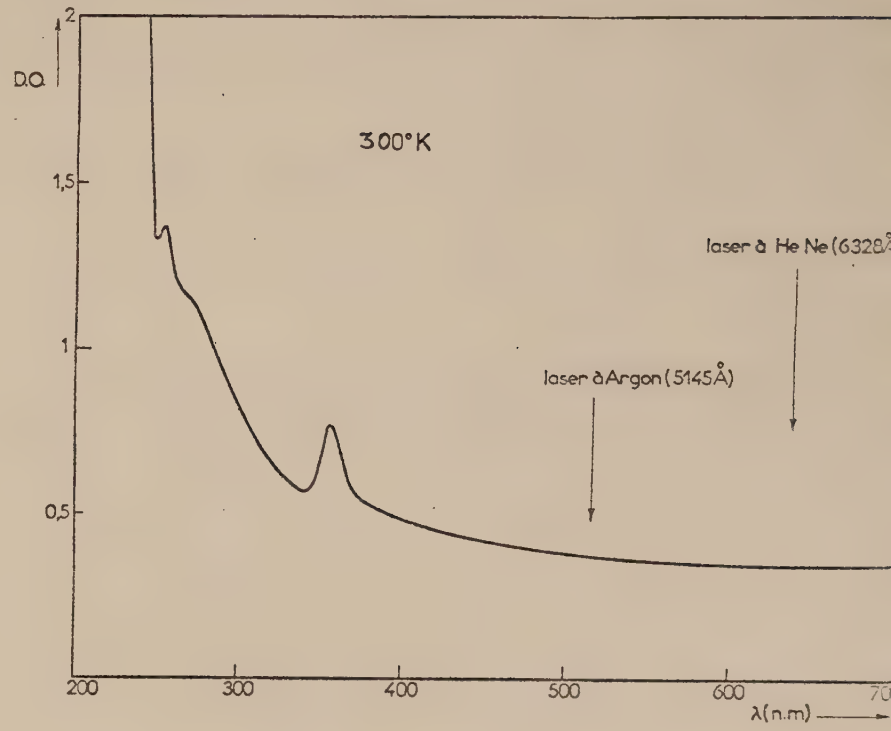


Figure II-1. Spectre d'absorption de Na I

La bande située à 3350 Å est due à l'impureté du Pb^{++} dans le cristal Na I. Cette attribution a été faite compte tenu de l'étude du spectre d'absorption de KI : Pb^{++} qui représente une bande d'absorption à 3550 Å [23]. L'analyse spectroscopique révèle la présence de traces de plomb dans tous les "échantillons".

Les longueurs d'onde du laser à He-Ne (6328 Å) et du laser à Argon (5145 Å) sont indiquées sur le spectre d'absorption.

II-1.a. Théorie classique de la diffusion Raman

Considérons un cristal soumis au rayonnement lumineux, caractérisé par le vecteur champ électrique, rectilignement polarisé suivant l'axe Z et se propageant suivant l'axe X (fig. II-2) dans le système d'axes rectangulaires OXYZ lié au cristal.

$$\vec{E} = \vec{E}_Z = \vec{E}_0 \cos(\omega t + \phi) \qquad \text{II-1}$$

ou encore :

$$\vec{E} = \vec{A}\, e^{i\omega t} + \vec{A}^{*} e^{-i\omega t} \qquad \text{II-2}$$

où $\vec{A} = \frac{\vec{E}_0}{2} e^{i\phi}$

Sous l'action d'un tel champ, il apparaît, dans le système, un moment dipôlaire électrique $\vec{M}$ qui est relié au vecteur du champ incident (II-1) par la relation tensorielle suivante :

$$\vec{M} = [P] \cdot \vec{E} \qquad \text{II-3}$$

où $[P]$ représente le tenseur de polarisabilité qui est un tenseur symétrique, du second ordre, ayant six éléments indépendants qu'on suppose réels dans le cas de l'effet Raman non-résonant.

Approximation de Placzek (classique) : $P_{\alpha\beta}$ est un élément du tenseur des polarisabilités ($\alpha, \beta = x, y, z$), qui peut se développer en série de Taylor, suivant les coordonnées normales de la façon suivante :

$$P_{\alpha\beta}^{\text{classique}} = P_{\alpha\beta}^{(0)} + P_{\alpha\beta}^{(1)}(Q) + P_{\alpha\beta}^{(2)}(Q) + \ldots\ldots \qquad \text{II-4}$$

où

$$P_{\alpha\beta}^{(1)} = \sum_i \left(\frac{\partial P_{\alpha\beta}(Q)}{\partial Q_i}\right)_0 Q_i$$

$$P_{\alpha\beta}^{(2)} = \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 P_{\alpha\beta}(Q)}{\partial Q_i\, \partial Q_j}\right)_0 Q_i\, Q_j$$

Q_i et Q_j étant les coordonnées normales relatives aux modes i et j.

Le premier terme du développement (d'ordre zéro) est indépendant des coordonnées normales, il représente la diffusion "Rayleigh" sans changement de fréquence du rayonnement incident, cette diffusion cohérente est interdite dans les cristaux purs par suite des phénomènes d'interférence destructive.

Le terme d'ordre (1) est responsable de l'effet Raman du 1er ordre ainsi que les termes suivants sont à l'origine de la diffusion d'ordres supérieurs.

Nous nous bornerons dans un premier temps, à considérer l'effet Raman du 1er ordre ; le moment dipôlaire électrique (II-3) a pour composantes :

$$m_\alpha = \sum_\beta P_{\alpha\beta}^{(1)\text{classique}}(Q)\, E_\beta \qquad \text{II-5}$$

($\alpha = \beta = x, y, z$)

Si nous nous interessons à la lumière incidente polarisée (II-1) et aux radiations diffusées se propageant suivant l'axe Y, dont les directions de polarisation sont perpendiculaire et parallèle à celle de la lumière incidente (Fig. II-2), nous aurons :

$$m_z = P_{zz}^{(1)\text{classique}}(Q)\, E_z$$

$$m_x = P_{xz}^{(1)\text{classique}}(Q)\, E_z \qquad \text{II-6}$$

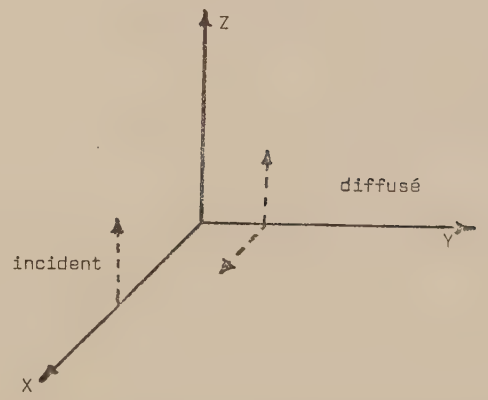


Figure II-2. Directions de polarisation des rayonnements incident et diffusé

Dans l'approximation harmonique, on introduit la coordonnée normale sous la forme d'une fonction périodique du temps, soit :

$$Q_i = Q_i^0 \, e^{-i\omega_i t} \qquad \text{II-7}$$

où ω_i est la pulsation du mode de vibration

En tenant compte de (II-1), (II-4) et (II-7), les relations (II-6) deviennent :

$$m_z = \sum_i \left(\frac{\partial P^{\text{classique}}_{zz}}{\partial Q_i}\right)_0 Q_i^0 \left[A\, e^{i(\omega - \omega_i)t} + A\, e^{-i(\omega + \omega_i)t}\right]$$

$$m_x = \sum_i \left(\frac{\partial P^{\text{classique}}_{xz}}{\partial Q_i}\right)_0 Q_i^0 \left[A\, e^{i(\omega - \omega_i)t} + A\, e^{-i(\omega + \omega_i)t}\right] \qquad \text{II-8}$$

Ces relations montrent que le rayonnement diffusé comprend deux parties ayant pour fréquence $\frac{\omega - \omega_i}{2\pi}$ ou $\frac{\omega + \omega_i}{2\pi}$ qui sont respectivement inférieure et supérieure à la fréquence de la lumière incident $(\frac{\omega}{2\pi})$, à ω_i près, ω_i représente la fréquence du phonon en interaction avec le photon incident. Les diffusions correspondantes portent respectivement les notations "Stokes" et "Antistokes". Par conséquent, la diffusion "Antistokes" est accompagnée de l'annihilation d'un phonon, tandis que la diffusion "Stokes" manifeste la création en effet Raman du 1er ordre.

Un traitement analogue à celui que nous venons de faire ci-dessus, met en évidence que les termes d'ordres supérieurs dans le développement (II-4) sont responsables de la diffusion Raman d'ordre plus élevé .

II-1.b. Aspect quantique

L'interaction entre le rayonnement électromagnétique et la matière dépend du temps. Cette interaction entraîne finalement l'existence de transitions entre 2 états vibrationnels. La création ou l'annihilation de phonons rend compte de la diffusion Raman "Antistokes" et "Stokes" (Figure II-3).

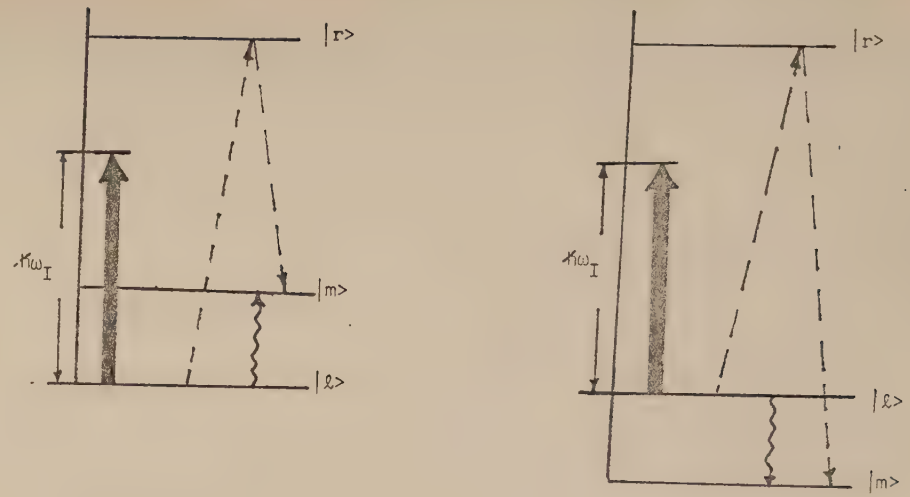


Figure II-3. Processus "Stokes" et "Antistokes" dans la diffusion Raman

Dans ce qui suit, nous développons l'aspect quantique de la diffusion Raman, en dehors de la résonance, c'est-à-dire que l'excitation lumineuse ne fournit aucune transition électronique dans le système envisagé.

Born et Huang[7] , à l'aide de la théorie des perturbations dépendantes du temps du premier ordre, ont calculé le tenseur des polarisabilités de transition $\left|P^{\ell m}_{\alpha\beta}\right|$, en envisageant un passage entre deux états quantiques $|\ell\rangle$ et $|m\rangle$ par l'intermédiaire d'un état virtuel $|r\rangle$:

$$P^{\ell m}_{\alpha\beta} = \frac{1}{h} \sum_r \frac{\langle \ell | m_\alpha | r \rangle \langle r | m_\beta | m \rangle}{\omega_{rm} + \omega_I} + \frac{\langle \ell | m_\beta | r \rangle \langle r | m_\alpha | m \rangle}{\omega_{r\ell} - \omega_I} \qquad \text{II-9}$$

où m_α et m_β sont les composantes du moment induit par la perturbation lumineuse et ω_{rm} et $\omega_{r\ell}$ sont les fréquences de transitions virtuelles (Fig. II-3).

Deux approximations sont faites dans le calcul de la polarisabilité électronique :

1° - Approximation de Born-Oppenheimer

Pour séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux, on admet que les noyaux vibrent dans le champ moyen créé par les électrons. Celui-ci est une fonction des configurations nucléaires et, par conséquent, dépend des déplacements des noyaux.

2° - Dans les halogénures alcalins, les énergies de transitions entre les états vibrationnels sont très inférieures à celles des transitions électroniques.

Etant donné qu'à la température de l'expérience, seul le niveau électronique fondamental est occupé, les fonctions d'onde qui décrivent les états initial $|\ell\rangle$ et final $|m\rangle$ sont de la forme :

$$|\ell\rangle = |0\rangle|v\rangle = |0, v\rangle$$
$$|m\rangle = |0\rangle|v'\rangle = |0, v'\rangle \qquad \text{II-10}$$

La fonction d'état $|r\rangle$ qui décrit un état virtuel appartenant à un état électronique $|n\rangle$ s'écrit :

$$|r\rangle = |n\rangle|v''\rangle = |n, v''\rangle \qquad \text{II-11}$$

La polarisabilité électronique $P_{\alpha\beta}^{vv'}$ est alors fournie par l'expression (II-12)

$$P_{\alpha\beta}^{vv'} = \frac{1}{\hbar}\sum_{\substack{v''\\ n=0}} \frac{\langle 0v|m_\alpha|0v''\rangle\langle 0v''|m_\beta|0v'\rangle}{\omega_{v''v'} + \omega_I} + \frac{\langle 0v|m_\beta|0v''\rangle\langle 0v''|m_\alpha|0v'\rangle}{\omega_{v''v} - \omega_I}$$
$$+ \frac{1}{\hbar}\sum_{n\neq 0} \frac{\sum_{v''}\langle 0v|m_\alpha|nv''\rangle\langle nv''|m_\beta|0v'\rangle}{\omega_{n0} + \omega_I} + \frac{\sum_{v''}\langle 0v|m_\beta|nv''\rangle\langle nv''|m_\alpha|0v'\rangle}{\omega_{n0} - \omega_I} \qquad \text{II-12}$$

La première sommation dans (II-12), effectuée sur les états vibrationnels, correspond à l'état fondamental électronique et représente la polarisabilité ionique. Elle est négligeable lorsque $|\omega_I| \gg \omega_{v''v'}$ ou $\omega_{v''v}$ ce qui est valable, dans la pratique, où la fréquence de la lumière incidente est très grande vis-à-vis de celle des transitions entre les états vibroniques. Le calcul montre que le deuxième terme dans (II-12) se met sous la forme [7] :

$$P_{\alpha\beta}^{vv'} = \langle v|P_{\alpha\beta}(\omega, \{u\})|v'\rangle \qquad \text{II-13}$$

où $P_{\alpha\beta}(\omega, \{u\})$, représente l'opérateur polarisabilité électronique et $\{u\}$ l'ensemble de vecteurs déplacement attribués aux vibrations nucléaires.

II - 2 - SECTION DIFFERENTIELLE EFFICACE DE LA DIFFUSION RAMAN

Considérons un cristal, éclairé par un rayonnement lumineux, se propageant suivant l'axe X du système des coordonnées rectangulaires lié au cristal (fig. II-2) et polarisé suivant la direction η (Y ou Z) dont le vecteur champ électrique se représente par :

$$\vec{E}_\eta = \vec{E}_{0\eta}\cos(\omega_I t + \phi) \qquad \text{II-14}$$

ou encore

$$\vec{E}_\eta = \vec{A}\, e^{i\omega_I t} + \vec{A}^* e^{-i\omega_I t} \qquad \vec{A} = \frac{\vec{E}_{0\eta}}{2} e^{i\phi}$$

Etudions le rayonnement diffusé, à un angle de 90°, par rapport au rayonnement incident dont l'état de pulsation (η') est, soit parallèle, soit perpendiculaire à celui de la lumière incidente.

Born et Huang [7] ont calculé, dans le traitement quantique de la diffusion Raman, l'intensité Raman diffusée dans l'unité d'angle solide. Dans le cas envisagé ci-dessus, elle a pour expression :

$$I(\omega)\Big|_{\eta'\eta} = \frac{1}{2\pi c^3}\left(\frac{\mathcal{E}_{loc}}{\mathcal{E}}\right)^4 \sum_{v\neq v'} \frac{e^{-\beta E_v}}{Z}(\omega_I + \omega_{vv'})^4 (P_{\eta'\eta}^{vv'})(P_{\eta'\eta}^{vv'})|\vec{A}|^2\,\delta(\omega - \omega_{vv'}) \qquad \text{II-15}$$

où $\left(\frac{\mathcal{E}_{loc}}{\mathcal{E}}\right)^4$ est une correction qui fait intervenir le champ local dans le cristal et la sommation sur le facteur $\frac{e^{-\beta E_v}}{Z}$ représente la moyenne thermique sur tous les états vibroniques dont l'énergie est E_v. Z est la fonction de partition dans la statistique de Bose-Einstein appliquée aux phonons et, elle est définie par :

$$Z = \sum_{v} e^{-\beta E_v} \qquad \text{II-16}$$

avec $\beta = \frac{1}{kT}$, k étant la constante de Boltzmann et T la température (°K).

La section différentielle efficace a pour définition le rapport entre l'énergie diffusée et l'éclairement incident. Compte tenu de (II-14) l'éclairement incident est de la forme :

$$I_0 = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{c|\vec{E}_\eta|^2}{4\pi} dt = \frac{c}{2\pi} |\vec{A}|^2 \qquad \text{II-17}$$

Et, par conséquent, la section différentielle efficace de diffusion[24] est :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}\Big|_{\eta',\eta} = \frac{1}{c^4} \left(\frac{\mathcal{E}_{loc}}{\mathcal{E}}\right)^4 \sum_{v \neq v'} \frac{e^{-\beta E_v}}{Z} (\omega_1 + \omega_{vv'})^4 (P^{vv'}_{\eta',\eta}) (P^{vv'}_{\eta',\eta}) \delta(\omega - \omega_{vv'}) \qquad \text{II-18}$$

Approximation $\omega_{vv'} \ll \omega_1$

Si la fréquence de transition entre les états vibroniques est très inférieure à celle de la lumière incidente (II-15) et (II-18) se mettent sous la forme la plus simple :

$$I(\omega)\Big|_{\eta',\eta} = \frac{\omega_1^4}{2\pi c^3} \left(\frac{\mathcal{E}_{loc}}{\mathcal{E}}\right)^4 \sum_{v \neq v'} \frac{e^{-\beta E_v}}{Z} (P^{vv'}_{\eta',\eta}) (P^{vv'}_{\eta',\eta}) |\vec{A}|^2 \delta(\omega - \omega_{vv'}) \qquad \text{II-19}$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}\Big|_{\eta',\eta} = \left(\frac{\omega_1}{c}\right)^4 \left(\frac{\mathcal{E}_{loc}}{\mathcal{E}}\right)^4 \sum_{v \neq v'} \frac{e^{-\beta E_v}}{Z} (P^{vv'}_{\eta',\eta}) (P^{vv'}_{\eta',\eta}) \delta(\omega - \omega_{vv'}) \qquad \text{II-20}$$

II - 3 - DIFFUSION RAMAN DU PREMIER ORDRE - REGLES DE SELECTION -

Les règles de sélection limitent le nombre des modes normaux de vibration actifs en diffusion Raman. Les règles de sélection peuvent être classées en deux catégories : les règles qui sont indépendantes de la structure cristalline et celles qui en sont dépendantes.

II-3a) Règles de sélection indépendantes de la structure cristalline

Elles découlent de deux lois physiques qui régissent la diffusion Raman du premier ordre : celle de la conservation de l'énergie et celle de la conservation du vecteur d'onde ; cette dernière est une conséquence directe de la symétrie de translation du réseau.

Ces lois, lors de l'interaction du photon incident avec un phonon, s'écrivent :

$$\hbar \omega_i = \hbar \omega_d \pm \hbar \omega_{\vec{q}} \qquad \text{II-21}$$

$$\vec{K}_i = \vec{K}_d \pm \vec{q} \qquad \text{II-22}$$

où ω_i et $\vec{K}_i$ sont respectivement la fréquence et le vecteur d'onde du photon incident.

ω_d et $\vec{K}_d$ sont respectivement la fréquence et le vecteur d'onde du photon diffusé.

Et, finalement $\omega_{\vec{q}}$ et $\vec{q}$ sont la fréquence et le vecteur d'onde du phonon interagissant avec le photon incident. Les signes (±) représentent la création ou l'annihilation du phonon.

Compte tenu du fait que les nombres d'ondes de la lumière incidente et de la lumière diffusée sont extrêmement voisins :

$$|\vec{K}_i| = \frac{2\pi}{\lambda_i} \simeq |\vec{K}_d| = \frac{2\pi}{\lambda_d}$$

où λ_i et λ_d sont les longueurs d'onde des lumières incidente et diffusée, on peut alors supposer que seuls, les phonons, ayant le vecteur d'onde nul (q = 0) interagissent avec la lumière incidente. Ces vecteurs sont situés, évidemment, au centre de la zone de Brillouin. Les fréquences de ces phonons sont celles des modes optiques principaux attribués au point Γ (centre de zone)

II-3b) Règles de sélection dépendantes de la structure cristalline (q = 0)

Nous nous bornerons, dans ce paragraphe, au traitement quantique de l'effet Raman du premier ordre.

Compte tenu du paragraphe (II-2.b), seule, la partie électronique du tenseur de polarisabilité de transition est responsable de la diffusion Raman. Le terme de ce tenseur se représente sous la forme :

$$P_{\alpha\beta}^{vv'} = \langle v | P_{\alpha\beta}(\omega, \{u\}) | v' \rangle \qquad \text{II-23}$$

où $P_{\alpha\beta}(\omega, \{u\})$ est l'opérateur associé à l'un des termes du tenseur de polarisabilité électronique qui peut être développé, en série Taylor, suivant les puissances des vecteurs de déplacement :

$$P_{\alpha\beta}(\omega, \{u\}) = P_{\alpha\beta}(\omega, 0) + \sum_{\gamma,\ell,k} \left(\frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial u_\gamma(\ell_k)}\right)_0 u_\gamma(\ell_k) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\gamma,\ell,k \\ \delta,\ell',k'}} \left(\frac{\partial^2 P_{\alpha\beta}}{\partial u_\gamma(\ell_k)\, \partial u_\delta(\ell'_{k'})}\right)_0 u_\gamma(\ell_k)\, u_\delta(\ell'_{k'}) + \ldots \qquad \text{II-24}$$

où encore :

$$P_{\alpha\beta}(\omega, \{u\}) = P_{\alpha\beta}^{(0)}(\omega) + P_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega) + P_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega) + \ldots.$$

Le terme d'ordre zéro de ce développement représente la diffusion Rayleigh et celui d'ordre (1) est responsable de la diffsuion Raman du premier ordre. Nous n'envisagerons donc que l'effet de celui-ci.

$$P_{\alpha\beta}(\omega, \{u\}) = P_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega) \qquad \text{II-25}$$

Une transformation canonique nous permet d'exprimer le terme du tenseur en fonction des coordonnées normales de vibration :

$$\vec{U}(\ell_k) = N^{-1/2} \sum_{\vec{q},\lambda} (m_k)^{-1/2}\, \vec{U}(k, \vec{q}, \lambda)\, Q_\lambda(\vec{q})\, e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}(\ell)} \qquad \text{II-26}$$

où $\vec{U}(k, q, \lambda)$ est la composante du vecteur de déplacement liée à la $\lambda^{\text{ième}}$ valeur propre de la matrice dynamique de Fourier (cf chapitre I) et $Q_\lambda(\vec{q})$ est la coordonnée normale correspondante. En portant (II-25) (pour $\vec{q} = 0$) dans (II-26) nous avons :

$$P_{\alpha\beta}(\omega, \{u\}) = P_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega) = N^{-1/2} \sum_\lambda P_{\alpha\beta}(0, \lambda)\, Q_\lambda(0) \qquad \text{II-27}$$

où : $$P_{\alpha\beta}(0, \lambda) = \sum_{\gamma,\ell,k} \left(\frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial u_\gamma(\ell_k)}\right)_0 U_\gamma(k, \lambda, 0)\, (m_k)^{-1/2}$$

Lorsqu'on tient compte de la symétrie cristalline, les coordonnées normales $Q_\lambda(0)$ constituent la base de représentations réductibles du groupe fini du cristal. De même les composantes $P_{\alpha\beta}(0, \lambda)$ constituent la base d'une représentation réductible de ce groupe. De telle sorte que l'on peut écrire :

$$P_{\alpha\beta}(\omega, \{u\}) = N^{-1/2} \sum_{i,m} P_{\alpha\beta}(i), m)\, Q_m^{(i)} \qquad \text{II-28}$$

où $Q_m^{(i)}$ est la $m^{\text{ième}}$ coordonnée normale partenaire associée à la représentation irréductible $\Gamma^{(i)}$.

L'effet des opérations de symétrie du groupe fini du cristal sur les éléments du tenseur de polarisabilité dérivé (II-28) définis aux points de vue classique et quantique se traduit de deux manières différentes :

1°) par les transformations subies par les coordonnées normales

2°) par les transformations correspondantes des composantes du tenseur de polarisabilité.

Les deux méthodes exprimant l'effet d'une opération de symétrie doivent être compatibles. On obtient ainsi la forme du tenseur de polarisabilité dérivé, relative à la coordonnée normale $Q_m^{(i)}$ active ($P_{\alpha\beta}((i), m)$, compte tenu du groupe fini du cristal [8] (tableau II-1).

Parmi toutes les opérations de symétrie envisagées, le centre d'inversion joue un rôle très important, on montre que seuls, les modes de symétrie paire, peuvent être actifs en diffusion Raman lorsqu'il y a un centre d'inversion dans le cristal.

II-3 c) Application des régles de sélection du premier ordre à Na I

Ce cristal possède le groupe fini O_h. Les types de modes actifs en Raman sont respectivement $\Gamma_1(A_{1g})$ total symétrique, $\Gamma_{12}(E_g)$ doublement dégénéré et $\Gamma_{25}(T_{2g})$ triplement dégénéré. La forme du tenseur de polarisabilité, relative à chaque coordonnée normale active en diffusion Raman, est indiquée au tableau (II-1).

Mode actif	Coordonnées normales	Tenseur des polarisabilités dérivées
$(\Gamma_1)\ A_{1g}$ Total symétrique	$Q^{(A_{1g})}$	$\left\| P_{\alpha\beta}\left((A_{1g}), 1\right)\right\| = \varepsilon_{A_{1g}} \left\| \begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} \right\|$
$(\Gamma_{12})\ E_g$ doublement dégénéré	$Q_1^{(E_g)}$	$\left\| P_{\alpha\beta}\left((E_g), 1\right)\right\| = \varepsilon_{E_g} \left\| \begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{matrix} \right\|$
	$Q_2^{(E_g)}$	$\left\| P_{\alpha\beta}\left((E_g), 2\right)\right\| = \varepsilon_{E_g} \left\| \begin{matrix} -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right\|$
$(\Gamma_{25}')\ T_{2g}$ triplement dégénéré	$Q_1^{(T_{2g})}$	$\left\| P_{\alpha\beta}\left((T_{2g}), 1\right)\right\| = \varepsilon_{T_{2g}} \left\| \begin{matrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{matrix} \right\|$
	$Q_2^{(T_{2g})}$	$\left\| P_{\alpha\beta}\left((T_{2g}), 2\right)\right\| = \varepsilon_{T_{2g}} \left\| \begin{matrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{matrix} \right\|$
	$Q_3^{(T_{2g})}$	$\left\| P_{\alpha\beta}\left((T_{2g}), 3\right)\right\| = \varepsilon_{T_{2g}} \left\| \begin{matrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right\|$

Tableau II-1. Tenseur de polarisabilité dérivé associé aux modes actifs en Raman, rapporté aux axes quaternaires

D'autre part, dans les cristaux de structure Na Cl, tous les atomes se trouvent aux centres d'inversion. La base de ces cristaux est constituée par deux ions ; la représentation naturelle se réduit à $2\ T_{1u}$, ce mode est antisymétrique par rapport au centre d'inversion, et la diffusion Raman du premier ordre est interdite dans le cristal Na I pur.

II - 4 - DIFFUSION RAMAN DU 2ème ORDRE - REGLES DE SELECTION -

L'interprétation de la diffusion Raman du 1er ordre dans le cadre de l'approximation harmonique (I-2, Chapitre I) est basée sur le fait que les phonons ne possèdent aucune énergie d'interaction. Les termes d'ordre supérieur dans le développement de l'énergie potentielle peuvent rendre compte des interactions des phonons dans le cristal, en particulier, le terme d'ordre 3 du développement intervient dans la diffusion Raman :

$$\Phi^{(3)} = \frac{1}{3!} \sum_{\alpha \ell k} \sum_{\beta \ell' k'} \sum_{\gamma \ell'' k''} \left(\frac{\partial^3 \Phi}{\partial u_\alpha\left(\begin{smallmatrix}\ell\\k\end{smallmatrix}\right) \partial u_\beta\left(\begin{smallmatrix}\ell'\\k'\end{smallmatrix}\right) \partial u_\gamma\left(\begin{smallmatrix}\ell''\\k''\end{smallmatrix}\right)} \right)_0 u_\alpha\left(\begin{smallmatrix}\ell\\k\end{smallmatrix}\right) u_\beta\left(\begin{smallmatrix}\ell'\\k'\end{smallmatrix}\right) u_\gamma\left(\begin{smallmatrix}\ell''\\k''\end{smallmatrix}\right) \qquad \text{II-29}$$

D'autre part, le développement du tenseur de polarisabilité électronique au 2ème ordre peut aussi provoquer l'effet Raman du 2ème ordre.

$$P_{\alpha\beta}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \ell k} \sum_{\beta \ell' k'} \frac{\partial^2 P_{\alpha\beta}}{\partial u_\alpha\left(\begin{smallmatrix}\ell\\k\end{smallmatrix}\right) \partial u_\beta\left(\begin{smallmatrix}\ell'\\k'\end{smallmatrix}\right)}\Bigg|_0 u_\alpha\left(\begin{smallmatrix}\ell\\k\end{smallmatrix}\right) u_\beta\left(\begin{smallmatrix}\ell'\\k'\end{smallmatrix}\right) \qquad \text{II-30}$$

Nous ne tiendrons compte par la suite que des termes $P_{\alpha\beta}^{(2)}$ (II-30).

II - 4.a - Régles de sélection indépendantes de la structure cristalline

La diffusion Raman du 2ème ordre comme celle du 1er ordre est basée sur deux lois physiques, celle de la conservation d'énergie et celle de la conservation du vecteur d'onde. Ces deux lois s'écrivent sous les formes suivantes :

$$\hbar\omega_d = \hbar\omega_i \pm \hbar\omega_{\vec{q}_1} \pm \hbar\omega_{\vec{q}_2} \qquad \text{II-31}$$

$$\vec{K}_d = \vec{K}_i \pm \vec{q}_1 \pm \vec{q}_2$$

où ω_i et $\vec{K}_i$ sont respectivement la fréquence et le vecteur d'onde de la lumière incidente.

ω_d et $\vec{K}_d$ sont la fréquence et le vecteur d'onde de la lumière diffusée et ω_{q_1}, ω_{q_2}, $\vec{q}_1$ et $\vec{q}_2$ sont respectivement les fréquences et les vecteurs d'onde des deux phonons interagissant avec le photon incident.

Les vecteurs d'onde des photons incident et diffusé étant très voisins $|\vec{K}_i| \simeq |\vec{K}_d|$, on pourra mettre (II-31) sous la forme :

$$\vec{q}_1 = -\vec{q}_2 \qquad \text{II-32}$$

Ceci signifie que l'approximation du vecteur d'onde nul, faite dans le cas de la diffusion Raman du premier ordre, n'est plus valable dans la diffusion Raman du 2ème ordre et les deux phonons mis en jeu dans ce processus, possèdent des vecteurs d'onde opposés.

II - 4b. - Régles de sélection dépendantes de la structure cristalline

1°) Définition du groupe du vecteur d'onde

Nous avons montré, ci-dessus, que tous les phonons du cristal peuvent contribuer au processus inélastique à deux phonons du cristal, donnant naissance à la diffusion Raman du 2ème ordre.

La direction de propagation de ces phonons est précisée par le vecteur d'onde $\vec{q}$ associé, étant bien entendu, un vecteur du réseau réciproque.

$$\vec{q} = \frac{q_1}{L_1}\vec{h}_1 + \frac{q_2}{L_2}\vec{h}_2 + \frac{q_3}{L_3}\vec{h}_3 \qquad \text{II-33}$$

où $N = L_1 L_2 L_3$ est la périodicité du réseau et h_1, h_2, h_3 sont les translations primitives du réseau réciproque.

L'ensemble des opérations de symétrie du groupe d'espace qui transforme un vecteur d'onde en un vecteur d'onde équivalent, forme un sous-groupe d'espace, représenté par le "groupe du vecteur d'onde" $(\vec{q})$.

Le sous-groupe des éléments de symétrie de rotation du groupe du vecteur d'onde, $R(\vec{q})$, est isomorphe au groupe facteur de translation, soit, $\frac{g(\vec{q})}{t}$. Les éléments R de ce sous-groupe ont pour effet de transformer un vecteur d'onde $\vec{q}$, en un vecteur d'onde équivalent, c'est-à-dire :

$$R(\vec{q}) = \vec{q} + \vec{G}$$

où $\vec{G}$ est un vecteur du réseau réciproque.

2°) Dénombrement des modes de vibration pour q différent de 0

On sait que lorsque le vecteur d'onde se trouve à l'intérieur de la première zone de Brillouin, le nombre de fois n_j où le mode Γ_j intervient est $n_j = \frac{1}{g}\sum_g \overline{\chi}_j(R)\,\chi_m(R)$ où $\chi_m(R)$ est la représentation naturelle de la base du cristal.

Dans le cas des groupes symorphiques, lorsque le vecteur d'onde a son extrémité située sur la première zone de Brillouin, l'expression précédente est remplacée par :

$$n_j = \frac{1}{g}\sum_g \overline{\chi}_j(R)\left[\sum_k e^{-i\vec{G}.\vec{r}(k)}\,\chi_m(R)\right] \text{ où } R^{-1}\,\vec{q} = \vec{q} + \vec{G} \quad \text{et} \quad \vec{r}\left(\begin{smallmatrix}\ell\\ k\end{smallmatrix}\right) = \vec{r}(k) + \vec{r}(\ell)$$

3°) Processus à deux phonons

On admet que, les deux phonons mis en jeu en diffusion Raman du 2ème ordre, sont associés à deux représentations irréductibles (m) et (n) de $(\vec{q})$ et de $(-\vec{q})$

L'interaction de ces deux phonons produit des modes de combinaison ou des modes harmoniques. Pour les modes de combinaison, les deux phonons sont associés à deux représentations irréductibles (m) et (n), tandis que les modes harmoniques proviennent des phonons de même fréquence qui sont associés à la même représentation irréductible (m) ou (n).

Compte tenu du fait que les vecteurs d'onde interagissant avec le photon incident sont opposés, il faut qu'il existe, dans le groupe du vecteur d'onde, un opérateur de symétrie J, de telle sorte que :

$J\vec{q} = -\vec{q} + \vec{G}$

Le dénombrement des modes de vibration dans le processus à deux phonons se fait de la façon suivante :

- pour les modes de combinaison :

On réduit le produit direct de deux représentations irréductibles (m) et (n) suivant les représentations irréductibles (k) du groupe fini du cristal.

- pour les modes harmoniques :

Il suffit de réduire le carré symétrisé d'une représentation irréductible du groupe du vecteur d'onde suivant les représentations irréductibles (k) du groupe fini des éléments de rotation du cristal.

Lorsque la représentation irréductible (k) est associée à un mode actif en Raman (§ II-3 (c)), c'est-à-dire dans le cas de Na I A_{1g}, E_g et T_{2g}, les modes de combinaison ou harmonique sont actifs en diffusion Raman du 2ème ordre.

II-4.c - Applications des régles de sélection de la diffusion du 2ème ordre à Na I

Envisageons un certain nombre de points dans la première zone de Brillouin (Fig. I-3), dont la symétrie et les représentations irréductibles correspondantes, sont indiquées dans le tableau II-2. On remarque que l'opérateur J ($J\vec{q} = -\vec{q} + \vec{G}$) peut être, dans ce cas, l'opérateur d'identité (E) ou bien l'opérateur d'inversion I.

Compte tenu des régles de sélection (paragraphe II-4.b), nous allons pouvoir dénombrer les modes actifs en diffusion Raman du 2ème ordre :

A titre d'exemple, nous envisageons les phonons associés au point X :

X (D_{4h})

Points	R ($\vec{q}$)	Représentations irréductibles	J
Γ	O_h	A_{1g} A_{2g} E_g T_{1g} T_{2g} A_{1u} A_{2u} 1 2 12 15' 25' 1' 2' E_u T_{1u} T_{2u} 12' 15 25	E
X	D_{4h}	A_{1g} A_{2g} B_{1g} B_{2g} E_g A_{1u} A_{2u} 1 4 2 3 5 1' 4' B_{1u} B_{2u} E_u 2' 3' 5'	E
L	D_{3d}	A_{1g} A_{2g} E_g A_{1u} A_{2u} E_u 1 2 3 1' 2' 3'	E
Δ	C_{4v}	A_1 A_2 B_1 B_2 E 1 1' 2 2' 5	I
Λ	C_{3v}	A_1 A_2 E 1 2 3	I
Σ, K	C_{2v}	A_1 A_2 B_1 B_2 1 2 4 3	I

Tableau II-2. Les groupes R ($\vec{q}$) associés aux points singuliers et les représentations irréductibles

La réduction de la représentation naturelle dans le groupe O_{4h}, met en évidence la nature des modes de vibration :

$$Na^+ \longrightarrow X_4' + X_5'$$

$$I^- \longrightarrow X_4' + X_5'$$

Soit en total : $2X_4' + 2X_5'$,

$|X_4'$ et X_5', sont les représentations irréductibles 4' (A_{2u}) et 5' (E_u) associées au point X (tableau II-2)|

Les modes transversaux et longitudinaux se distinguent par les polarisations suivantes : (Fig. I-3)

Modes transversaux "doublement dégénérés" : $u_x = 0$; u_y, u_z

Modes longitudinaux : u_x ; $u_y = u_z = 0$

Les mouvements transversaux possèdent la symétrie X_5', et ceux longitudinaux sont de symétrie X_4'. Ces phonons qui se propagent suivant la direction |100| correspondent aux deux branches acoustiques et aux deux branches optiques (Fig. I-5).

$$X_4' \longrightarrow X(TA),\quad X(TO)$$

$$X_5' \longrightarrow X(LA),\quad X(LO)$$

Envisageons, par exemple, le produit direct des deux représentations irréductibles X_4' et X_5' :

$$X_4' \times X_5' = X(TA) \times X(LA) = X(TA) \times X(LO)$$
$$= X(TO) \times X(LA) = X(TO) \times X(LO)$$
$$= \Gamma_{15}' + \Gamma_{25}' = T_{1g} + T_{2g}$$

Cette combinaison possède le mode de symétrie T_{2g}, elle est donc active en diffusion Raman de Na I.

Le tableau (II-3) indique les représentations associées aux groupes du vecteur d'onde des points singuliers[9]. Le Tableau (II-4) montre les modes de combinaisons et les modes harmoniques actifs en diffusion Raman du 2ème ordre ainsi que le dénombrement de ces modes.

Points	Représentations irréductibles
Γ	Toutes les représentations du groupe O_h
X	$X_4'(TA) + X_5'(LA) + X_4'(TO) + X_5'(LO)$
L	$L_3(TA) + L_1(LA) + L_3'(TO) + L_2'(LO)$
Δ	$\Delta_5(TA) + \Delta_1(LA) + \Delta_5(TO) + \Delta_1(LO)$
Λ	$\Lambda_3(TA) + \Lambda_1(LA) + \Lambda_3(TO) + \Lambda_1(LO)$
Σ	$\Sigma_4(TA^{\bar{xy}}) + \Sigma_3(TA^z) + \Sigma_1(LA) + \Sigma_4(TO^{\bar{xy}}) + \Sigma_3(TO^z) + \Sigma_1(LO)$
K	$K_4(TA^{\bar{xy}}) + K_3(TA^z) + K_1(LA) + K_4(TO^{\bar{xy}}) + K_3(TO^z) + K_1(LO)$

Tableau II-3. Représentations irréductibles des groupes du vecteur d'onde associées aux points singuliers envisagés dans la 1ère zone de Brillouin de Na I

Remarque : Comme on l'a déjà signalé (cf. chapitre I § 6) la levée de dégénérescence des modes transversaux associés aux points Σ et K, entraînent deux polarisations possibles de ces modes : soit, suivant l'axe Z, soit dans le plan constitué par les axes X et Y ($\bar{xy}$) (Fig. I-3).

Points	(Produit direct) modes de combinaison	Dénombrement	Carré symétrisé modes harmoniques	Dénombrement
X	$X_4 \times X_4$,	$A_{1g} + E_g$	$[X_4]_{(2)}$	$A_{1g} + E_g$
	$X_4 \times X_5$,	T_{2g}		
	$X_5 \times X_5$,	$A_{1g} + 2E_g + T_{2g}$	$[X_5]_{(2)}$	$A_{1g} + 2E_g + T_{2g}$
L	$L_1 \times L_3 = L_2 \times L_3$,	$E_g + T_{2g}$	$[L_1]_{(2)} = [L_2]_{(2)}$ $[L_3]_{(2)} = [L_3]_{(2)}$	$A_{1g} + T_{2g}$ $A_{1g} + E_g + 2T_{2g}$
Δ	$\Delta_1 \times \Delta_1$	$A_{1g} + E_g$	$[\Delta_1]_{(2)}$	$A_{1g} + E_g$
	$\Delta_1 \times \Delta_5$	T_{2g}		
	$\Delta_5 \times \Delta_5$	$A_{1g} + 2E_g + T_{2g}$	$[\Delta_5]_{(2)}$	$A_{1g} + 2E_g + T_{2g}$
Σ	$\Sigma_1 \times \Sigma_1 = \Sigma_3 \times \Sigma_3 = \Sigma_4 \times \Sigma_4$	$A_{1g} + E_g + T_{2g}$	$[\Sigma_1]_{(2)}$	$A_{1g} + E_g + T_{2g}$
	$\Sigma_1 \times \Sigma_3$	T_{2g}	$[\Sigma_3]_{(2)}$	$A_{1g} + E_g + T_{2g}$
	$\Sigma_1 \times \Sigma_4$	E_g		
	$\Sigma_3 \times \Sigma_4$	T_{2g}	$[\Sigma_4]_{(2)}$	$A_{1g} + E_g + T_{2g}$
K	$K_1 \times K_1 = K_3 \times K_3 = K_4 \times K_4$	$A_{1g} + E_g + T_{2g}$	$[K_1]_{(2)}$	$A_{1g} + E_g + T_{2g}$
	$K_1 \times K_3$	T_{2g}	$[K_3]_{(2)}$	$A_{1g} + E_g + T_{2g}$
	$K_1 \times K_4$	E_g		
	$K_3 \times K_4$	T_{2g}	$[K_4]_{(2)}$	$A_{1g} + E_g + T_{2g}$
Λ	$\Lambda_1 \times \Lambda_1$	$A_{1g} + T_{2g}$	$[\Lambda_1]_{(2)}$	$A_{1g} + T_{2g}$
	$\Lambda_1 \times \Lambda_3$	$E_g + T_{2g}$	$[\Lambda_3]_{(2)}$	$A_{1g} + E_g + 2T_{2g}$
	$\Lambda_3 \times \Lambda_3$	$A_{1g} + E_g + 2T_{2g}$		

II - 5 - INTENSITE RAMAN DIFFUSEE (2ème ORDRE)

L'expression de la diffusion Raman, dans l'unité de l'angle solide, (II-22) est la suivante :

$$I(\omega)\Big|_{\eta'\eta} = \frac{\omega_I^4}{2\pi c^3}\left(\frac{\mathcal{E}_{loc}}{\mathcal{E}}\right)^4 \sum_{v\neq v'} \frac{e^{-\beta E_v}}{Z} (P^{vv'}_{\eta'\eta}) \; (P_{\eta'\eta})^{vv'} \; (\vec{E}_\eta)^2 \; \delta(\omega - \omega_{vv'}) \qquad \text{II-35}$$

η et η' sont les directions de polarisation des lumières incidente et diffusée.

En tenant compte de l'approximation de Placzek, on peut développer la polarisabilité électronique, suivant la puissance des vecteurs de déplacement, et remplacer le terme d'ordre deux de ce développement dans l'équation (II-35) :

$$P_{\eta'\eta}(\omega, \{u\}) = P^{(2)}_{\eta'\eta}(\omega, \{u\}) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha \ell k \\ \beta \ell' k'}} \frac{\partial^2 P_{\eta'\eta}}{\partial u_\alpha(^{\ell}_{k}) \, \partial u_\beta(^{\ell'}_{k'})}\Bigg|_0 u_\alpha(^{\ell}_{k}) \, u_\beta(^{\ell'}_{k'}) \qquad \text{II-36}$$

où $u_\alpha(^{\ell}_{k})$, composante du vecteur de déplacement, peut se décrire en fonction de coordonnées normales de vibration :

$$u_\alpha(^{\ell}_{k}) = N^{-1/2} \sum_{\lambda, \vec{q}} (m_k)^{-1/2} \, U_\gamma(k, \vec{q}, \lambda) \, Q_\lambda(\vec{q}) \, e^{-i\vec{q}\,.\,\vec{r}(\ell)} \qquad \text{II-37}$$

En reportant (II-36) et (II-37) dans (II-35), on obtient :

$$I(\omega)\Big|_{\eta'\eta} = \frac{\omega_I^4}{8\pi N c^3}\left(\frac{\mathcal{E}_{loc}}{\mathcal{E}}\right)^4 \sum_{\vec{q},\lambda,\lambda'} \sum_{v\neq v'} \frac{e^{-\beta E_v}}{Z} \Big| P_{\eta'\eta}(\vec{q}, -\vec{q}, \lambda\lambda') \Big|^2 \Big| \langle v' | Q_\lambda(\vec{q}) \, Q_{\lambda'}(-\vec{q}) | v \rangle \Big|^2 \delta(\omega - \omega_{vv'})$$

II-38

où :

$$P_{\eta'\eta}(\vec{q}, -\vec{q}, \lambda, \lambda') = \sum_{\substack{\alpha \ell k \\ \beta \ell' k'}} \frac{\partial^2 P_{\eta'\eta}}{\partial u_\alpha(^{\ell}_{k}) \, \partial u_\beta(^{\ell'}_{k'})}\Bigg|_0 (m_k m_{k'})^{-1/2} \, U_\alpha(k, \vec{q}, \lambda) \, U_\beta(k', -\vec{q}, \lambda') \times e^{-i\vec{q}\,.\,|\vec{r}(\ell) - \vec{r}(\ell')|} \qquad \text{II-39}$$

Dans (II-38), on a tenu compte du fait que les deux phonons, mis en jeu dans le processus Raman du 2ème ordre, sont de vecteurs d'onde opposés.

On suppose[10] aussi que la variation de $P_{\eta'\eta}(\vec{q}, -\vec{q},\lambda,\lambda')$ en fonction de la fréquence des phonons est négligeable vis à vis de celle du terme $\langle v'|Q_\lambda(\vec{q})\ Q_\lambda,(-\vec{q})|v\rangle$ dans (II-38), de telle sorte que $P_{\eta'\eta}(\vec{q}, -\vec{q},\lambda,\lambda')$ puisse être supposée constante. D'autre part, compte tenu de la définition des opérateurs associés aux coordonnées normales $Q_\lambda(\vec{q})$ en fonction des opérateurs de création et d'annihilation des phonons.

$$Q_\lambda(\vec{q}) = \left(\frac{\hbar}{2\,\omega_\lambda(\vec{q})}\right)^{1/2} (a_{q\lambda} + a^{\dagger}_{q\lambda}) \qquad \text{II-40}$$

Nous pouvons en déduire[8] que le terme $\langle v'|Q_\lambda(\vec{q})\ Q_\lambda,(-\vec{q})|v\rangle$ ne peut pas être non nul, sauf si :

$$v' = v \pm 2$$

$$\omega_{vv'} = \pm\,\omega_{q\lambda} \pm \omega_{-q\lambda'}$$

Par conséquent :

$$I(\omega)\Big|_{\eta'\eta} = \frac{\omega_I^4}{8\pi Nc^3}\left(\frac{\mathcal{E}_{loc}}{\mathcal{E}}\right)^4 \sum_{q,\lambda,\lambda'} P^{(2)}_{\eta'\eta}(\vec{q}, -\vec{q},\lambda,\lambda')\ \delta(\omega \pm \omega_{q\lambda} \pm \omega_{-q\lambda'}) \times \sum_v \frac{e^{-\beta E_v}}{Z}\left|\langle v + 2|Q_\lambda(\vec{q})\ Q_\lambda,(-\vec{q})|v\rangle\right|^2 \qquad \text{II-41}$$

La première sommation de l'expression (II-41) contient la densité d'états combinée de deux phonons. En conséquence, on pourra attribuer les pics du spectre Raman du 2ème ordre à des pics sur la courbe de densité des états à deux phonons.

La deuxième sommation de (II-41) représente la moyenne thermique, dont les valeurs, pour les modes harmonique et de combinaison, sont indiquées au tableau II-5.

Pulsation	Moyenne thermique (Bose-Einstein)	
Mode harmonique		
$2\,\omega_{q\lambda}$	Stokes	$\left\{\left\|\bar{n}(\omega_{q\lambda}) + 1\right\|^2 \times \frac{\hbar^2}{4\,\omega^2_{q\lambda}}\right.$
	Anti-Stokes	$\left.\left\|\bar{n}(\omega_{q\lambda})\right\|^2\right\}$
Mode de combinaison		
$\omega_{q\lambda} + \omega_{-q\lambda'}$	Stokes	$\left\{\left\|\bar{n}(\omega_{q\lambda}) + 1\right\|\left\|n(\omega_{-\vec{q}\lambda'} + 1\right\| \times \frac{\hbar^2}{4\,\omega_{+q\lambda}\,\omega_{-q\lambda'}}\right.$
	Anti-Stokes	$\left.\bar{n}(\omega_{q\lambda})\ n(\omega_{-q\lambda'})\right\}$
$\omega_{q\lambda} - \omega_{-q\lambda'}$	Stokes	$\left\{\left\|\bar{n}(\omega_{q\lambda}) + 1\right\|\ \bar{n}(\omega_{-q\lambda'}) \times \frac{\hbar^2}{4\,\omega_{+q\lambda}\,\omega_{-q\lambda'}}\right.$
	Anti-Stokes	$\left.\bar{n}(\omega_{q\lambda})\ \left\|\bar{n}(\omega_{-q\lambda'}) + 1\right\|\right\}$

Avec : $\bar{n}(\omega_{q\lambda}) = \dfrac{1}{1 - \exp\frac{\hbar\omega_{q\lambda}}{kT}}$

Tableau II-5. Moyenne thermique de l'intensité de la diffusion Raman du 2ème ordre

III - 1 - INTRODUCTION

Nous avons montré au chapitre précédent que la diffusion Raman du premier ordre est interdite dans les cristaux de structure Na Cl, dans lesquels, tous les ions se trouvent en des centres de symétrie. Cependant, la diffusion Raman du second ordre est permise dans ce type de cristaux.

L'effet Raman du 2ème ordre dans Na I pur a été étudié pour la première fois par Krishman [11] (1963) à 300°K, à l'aide d'une lampe à mercure (λ = 2537 Å). Le spectre ainsi obtenu sur une plaque photographique est reproduit sur la figure (III-1). Cette expérience, effectuée en lumière naturelle, ne rend pas compte des modes de vibration actifs en Raman, pour les divers types de symétrie. Sur le spectre, sont figurées, deux bandes à 103 cm^{-1} et à (200-250) cm^{-1}. Par ailleurs, l'inconvénient de cette technique d'observation du spectre Raman, réside dans le fait, qu'un certain nombre de bandes peuvent être masquées par la présence des raies de mercure.

Le développement du laser à gaz et son application à l'étude de la diffusion Raman a permis à M. Krauzman [12] (1969) de rendre compte des spectres Raman relatifs aux différents modes de vibration à 300°K (fig. III-2).

III - 2 - DETAILS EXPERIMENTAUX

Afin de séparer les modes de vibration actifs relatifs à chaque type de symétrie A_{1g}, E_g et T_{2g}, nous avons utilisé deux échantillons [13].

Ces deux échantillons sont taillés sous formes de parallélépipèdes rectangles dont les arêtes sont, soit dirigées suivant les axes quaternaires (Fig. III-2.a), soit, une d'elles dirigée suivant un des axes quaternaires, les deux autres faisant un angle de 45° dans le plan perpendiculaire à la première avec deux autres axes quaternaires (Fig. III-2.b).

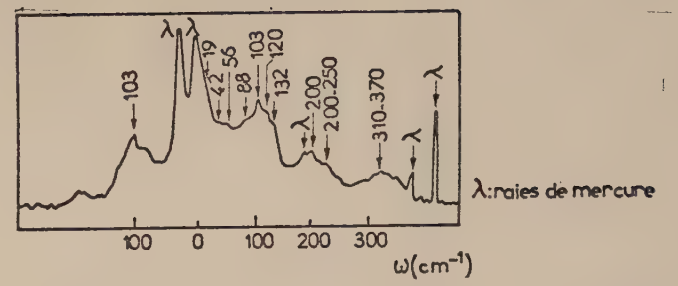


Figure III-1. Spectre Raman de Na I pur à 300°K [11]

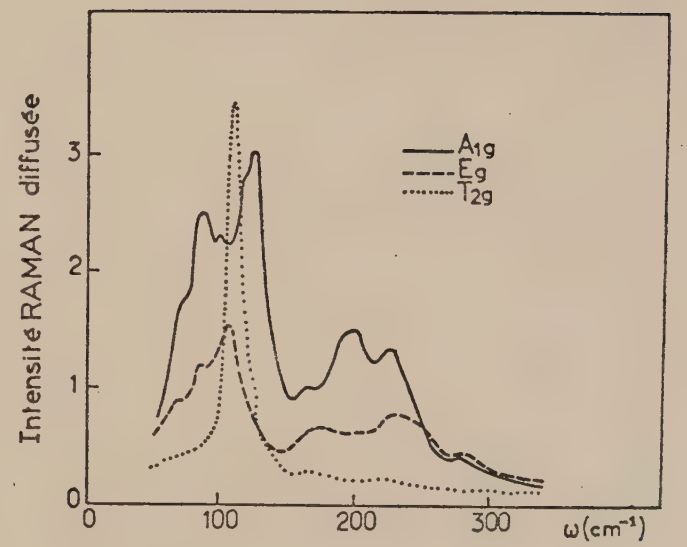
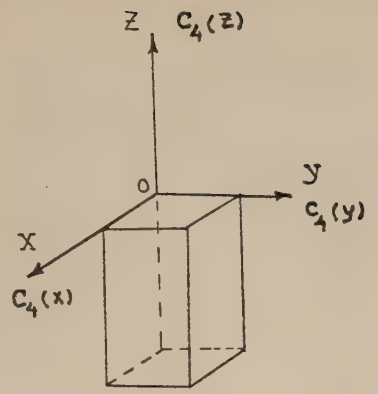
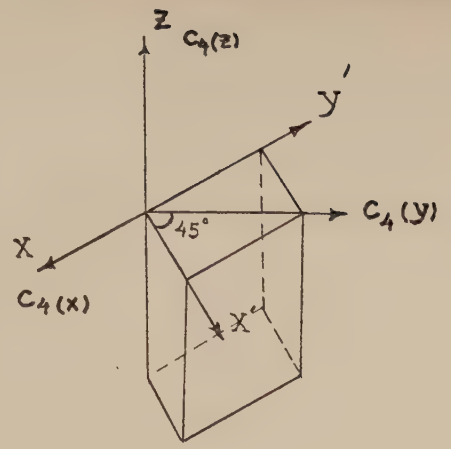


Figure III-2. Spectre Raman de Na I pur à 300°K [12]



(1er échantillon) (a)



(2ème échantillon) (b)

Figure III-2: Orientation des échantillons utilisés par rapport aux axes principaux.

La forme du tenseur dérivé de polarisabilité $\left[P_{\alpha\beta}((i),m)\right]$ attribuée à la coordonnée normale $Q_m^{(i)}$ active en Raman, rapportée aux systèmes d'axes OXYZ et OX'Y'Z', est indiquée au tableau (III-1).

L'intensité Raman diffusée, relative au mode de vibration (i) (voir paragraphe II-3) est proportionnelle à :

$$I(\omega) \cong \sum_m P^2_{\alpha\beta}((i), m) = \Theta^{(i)}_{\alpha\beta} \qquad \text{III-1}$$

Les éléments de matrice $\left[\Theta^{(i)}_{\alpha\beta}\right]$, rapportés aux deux systèmes d'axes OXYZ et OX'Y'Z' sont indiqués au tableau (III-2) pour les modes A_{1g}, E_g et T_{2g} actifs en diffusion Raman dans la symétrie O_h.

Lorsque l'angle de diffusion est égal à 90°, le choix convenable des polarisations incidente et diffusée nous permet de séparer les spectres relatifs aux modes de vibration de symétrie A_{1g}, E_g et T_{2g}. Nous avons indiqué dans les tableaux III-3 et III-4 les types de symétrie des modes correspondant aux divers cas d'observation.

Modes de vibration	Système d'axes OXYZ	Système d'axes OX'Y'Z
A_{1g}	$\left[P_{\alpha\beta}(A_{1g}, 1)\right] = \varepsilon_{A_{1g}} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\left[P_{\alpha\beta}(A_{1g}, 1)\right] = \varepsilon_{A_{1g}} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$
E_g	$\left[P_{\alpha\beta}(A_{1g}, 1)\right] = \varepsilon_{E_g} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{vmatrix}$	$\left[P_{\alpha\beta}(E_g, 1)\right] = \varepsilon_{E_g} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{vmatrix}$
	$\left[P_{\alpha\beta}(A_{1g}, 2)\right] = \varepsilon_{E_g} \begin{vmatrix} -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$	$\left[P_{\alpha\beta}(E_g, 2)\right] = \varepsilon_{E_g} \begin{vmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$
T_{2g}	$\left[P_{\alpha\beta}(T_{2g}, 1)\right] = \varepsilon_{T_{2g}} \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}$	$\left[P_{\alpha\beta}(T_{2g}, 1)\right] = \varepsilon_{T_{2g}} \begin{vmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{vmatrix}$
	$\left[P_{\alpha\beta}(T_{2g}, 2)\right] = \varepsilon_{T_{2g}} \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}$	$\left[P_{\alpha\beta}(T_{2g}, 2)\right] = \varepsilon_{T_{2g}} \begin{vmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{vmatrix}$
	$\left[P_{\alpha\beta}(T_{2g}, 3)\right] = \varepsilon_{T_{2g}} \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$	$\left[P_{\alpha\beta}(T_{2g}, 3)\right] = \varepsilon_{T_{2g}} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$

Tableau III-1. Eléments de tenseur dérivé de polarisabilité

Modes de vibration	Système d'axes OXYZ	Système d'axes OX'Y'Z
A_{1g}	$\left[\Theta_{\alpha\beta}\right] = \lambda_{A_{1g}} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\left[\Theta_{\alpha\beta}\right] = \lambda_{A_{1g}} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$
E_g	$\left[\Theta_{\alpha\beta}\right] = \lambda_{E_g} \begin{vmatrix} 4 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{vmatrix}$	$\left[\Theta_{\alpha\beta}\right] = \lambda_{E_g} \begin{vmatrix} 1 & 3 & 0 \\ 3 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{vmatrix}$
T_{2g}	$\left[\Theta_{\alpha\beta}\right] = \lambda_{T_{2g}} \begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{vmatrix}$	$\left[\Theta_{\alpha\beta}\right] = \lambda_{T_{2g}} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & +1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{vmatrix}$

Tableau III-2. Eléments de $\Theta^{(i)}_{\alpha\beta}$ rapportés aux systèmes d'axes OXYZ et OX'Y'Z

Modes observés	$\vec{K}_i$	$\vec{E}_i$	$\vec{K}_d$	$\vec{E}_d$
$A_{1g} + E_g$	[001]	[010]	[100]	[010]
	Polarisations parallèles			
T_{2g}	[001]	[100]	[100]	[010]
T_{2g}	[001]	[010]	[100]	[001]
T_{2g}	[001]	[1$\bar{0}$0]	[100]	[001]
	Polarisations perpendiculaires			

Tableau III-3. Modes de vibration observés à l'aide de l'échantillon n°1.

Modes observés	$\vec{K}_i$	$\vec{E}_i$	$\vec{K}_d$	$\vec{E}_d$
$A_{1g} + \frac{1}{4}E_g + T_{2g}$	[001]	[$\bar{1}$10]	[110]	[$\bar{1}$10]
	Polarisations parallèles			
$\frac{3}{4}E_g$	[001]	[110]	[110]	[$\bar{1}$10]
T_{2g}	[001]	[$\bar{1}$10]	[110]	[001]
T_{2g}	[001]	[110]	[110]	[001]
	Polarisations perpendiculaires			

Tableau III-4. Modes de vibration observés à l'aide de l'échantillon n°2.

III - 3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

III-3.a - Spectres à 300°K

Nous avons étudié les spectres Raman du 2ème ordre de Na I pur, attribués aux trois modes de vibration actifs en Raman. Ceux-ci ont été effectués à l'aide d'un laser à Argon (λ = 5145 Å) et analysés à angle droit, par rapport au faisceau incident, avec un double monochromateur Spex-1400.

Le spectre dû aux modes $A_{1g} + E_g$ est plus intense par rapport aux deux autres spectres (Fig. III-3), car l'intensité de la contribution du mode A_{1g} est forte. L'intensité du mode E_g est faible, celle du mode T_{2g} également, à l'exception d'une raie intense située à 106 cm^{-1}.

La meilleure résolution de notre dispositif fait apparaître la structure des bandes signalées par Krauzman (Fig. III-2). De plus, on retrouve les bandes intenses à 103 cm^{-1} et à 200-250 cm^{-1} sur les spectres de Krishnan (Fig. III-1), effectués en lumière naturelle. La bande à 103 cm^{-1} est, en effet, attribuée à la superposition de la raie à 101 cm^{-1} de symétrie A_{1g} et celle à 106 cm^{-1} de symétrie T_{2g}, la bande à 200-250 cm^{-1} est due au mélange des bandes à 205 et 238 cm^{-1} de symétrie A_{1g}.

III-3.b - Spectres à 80°K

Ces spectres montrent une meilleure résolution des bandes, par rapport à ceux effectués à 300°K. La largeur finie de la bande passante (2 cm^{-1}) nous a permis de rendre compte ainsi des positions d'une multitude de bandes sur les spectres Raman. Ces spectres étant observés, pour la première fois, à cette température, sont portés à la même échelle d'intensité sur la figure (III-4).

Une bande intense à 245 cm^{-1} est caractéristique du mode A_{1g}. La position de cette bande est en accord avec l'harmonique du mode attribuée au pic de la densité d'états des phonons situé à 120 cm^{-1} (Fig.I-9). L'intensité de cette bande par rapport à celle des autres bandes du spectre augmente lorsque la température diminue de 300°K à 80°K. Les spectres relatifs aux modes E_g et T_{2g} deviennent plus résolus, tout en gardant, relativement, leurs allures générales.

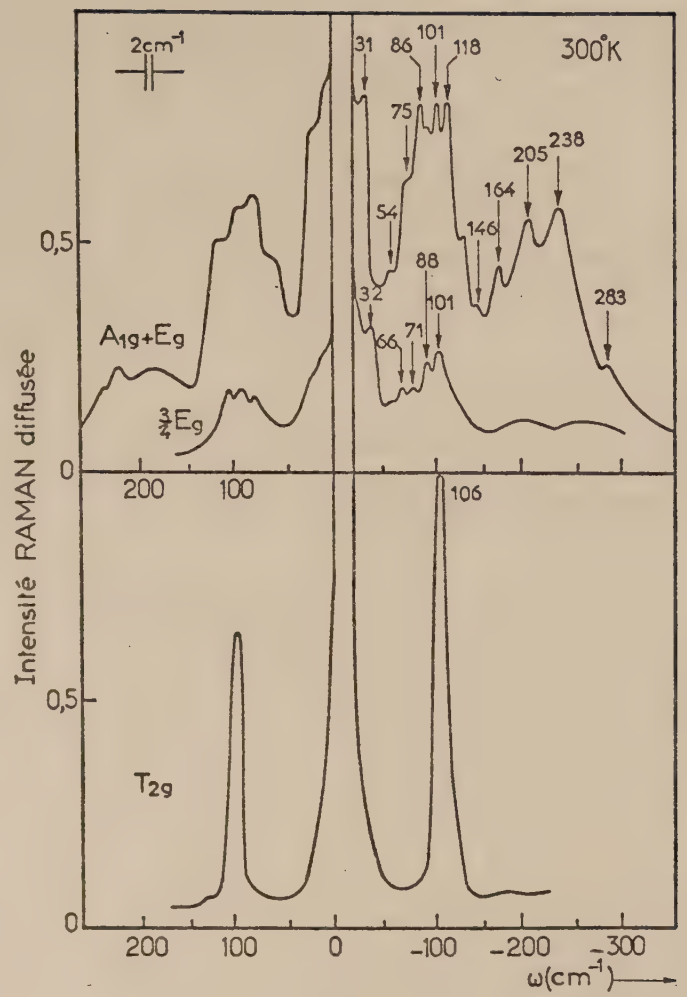


Figure III-3. Spectres Raman de Na I pur à 300°K.

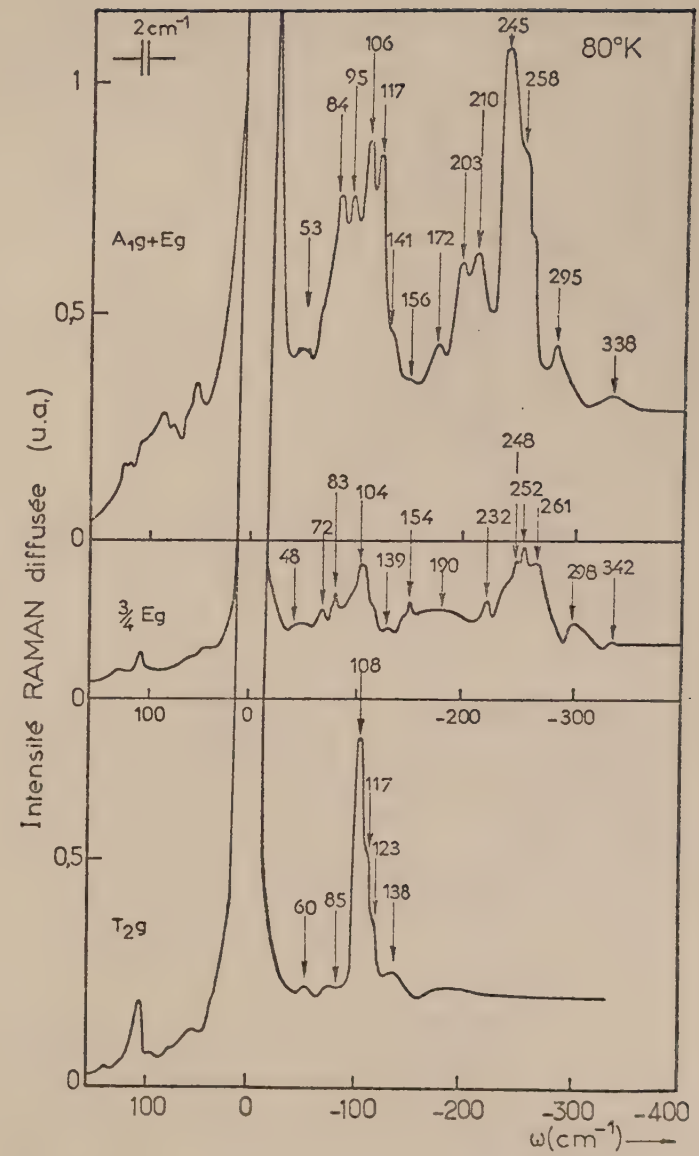


Figure III-4. Spectres Raman de Na I pur à 80°K.

courbes de dispersion des phonons à cette température, nous allons, tout d'abord, commencer par l'interprétation des résultats obtenus à 80°K.

Afin d'expliquer, sur les spectres Raman du 2ème ordre, des pics attribués aux harmoniques et aux combinaisons des fréquences des points singuliers dans la première zone de Brillouin (paragraphe II-4.c), nous avons construit les courbes de dispersion à deux phonons, de la manière suivante :

1°) pour les modes harmoniques, nous avons, tout simplement, multiplié l'ordonnée de courbes de dispersion à un phonon par 2.

2°) pour les modes de combinaisons additives (ou soustractives), nous avons, ensuite, ajouté (ou soustrait) 2 à 2, les ordonnées de différentes branches de ces courbes suivant les trois directions $|\xi 00|$, $|\xi\xi 0|$ et $|\xi\xi\xi|$.

Sur la figure (III-8), nous avons comparé, les spectres Raman effectués à 80°K, aux courbes de dispersion ainsi obtenues. Les positions d'harmoniques et de combinaisons des points singuliers, sur les courbes de dispersion des phonons, sont en bon accord avec les pics observés sur les spectres Raman.

Les dénombrements des modes harmoniques et de combinaisons ont été faits, dans le cadre de la théorie du groupe du vecteur d'onde, à l'aide du tableau II-4. Dans le tableau III-5, nous avons rassemblé les positions théoriques des combinaisons et harmoniques, en utilisant les courbes de dispersion des phonons et les dénombrements correspondants. Elles sont comparées aux positions des pics sur les spectres Raman. L'accord entre les résultats théorique et expérimental est très satisfaisant.

III-4.b - Interprétation des spectres à 300°K

Les courbes de dispersion utilisées, afin de rendre compte des positions des pics observés, sur les spectres Raman du 2ème ordre, à 300°K, sont celles calculées par Karo et Hardy (voir paragraphe (I-7), fig. (I-11). Ces courbes sont indiquées seulement pour deux directions de vecteur d'onde et fournissent les fréquence des trois points singuliers X, Δ et L, dont les fréquences sont indiquées au tableau I-3.

III - 3.c - Spectres à 10°K

Sur la figure (III-5), nous avons montré les spectres Raman relatifs aux modes de vibration, actifs en Raman

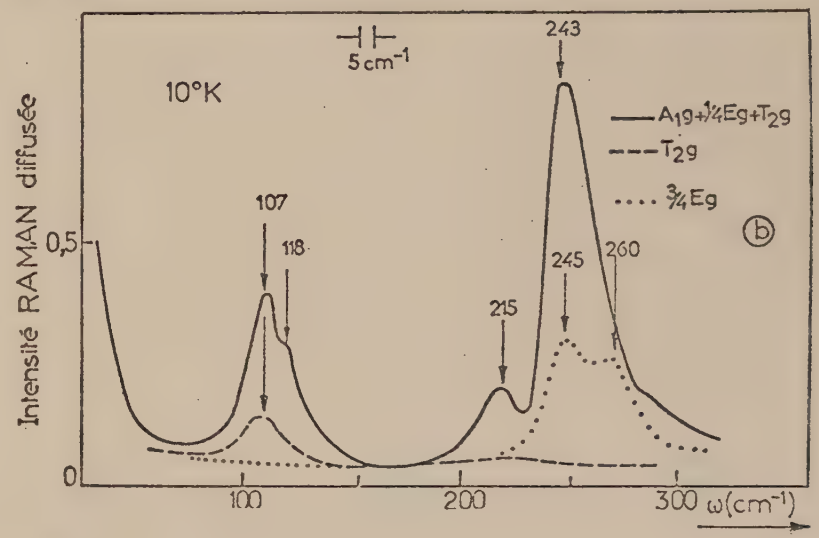


Figure III-5. Spectre Raman de Na I pur, à 10°K

La disparition systématique des bandes, dont les fréquences sont inférieures à 100 cm^{-1}, est manifeste sur ces spectres. Ces bandes sont relatives à des combinaisons soustractives des modes de hautes fréquences ou à des combinaisons additives des modes de basses fréquences. Cependant, la raie à 243 cm^{-1}, de symétrie A_{1g}, paraît d'une intensité relative assez importante, par rapport à celle de symétrie T_{2g}, située à 107 cm^{-1}. Le rapport d'intensités de ces deux bandes augmente en comparaison au rapport d'intensités de ces mêmes bandes à 80°K.

III - 4 - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

III-4.a - Interprétation des spectres à 80°K

Compte tenu du fait que les calculs des coubres de dispersion des phonons ont été effectués à 100°K (voir chapitre I), pour rendre compte des

Expériences		Calculs		
Fréquence en (cm^{-1})	Dénombrement	Attribution	Fréquence en (cm^{-1})	Régles de sélection (paragraphe II)
48	E_g	$TO^{\bar{x}\bar{y}} - LA(\Sigma)$	49	E_g
53	$A_{1g} + E_g$	$LO - TO^{\bar{x}\bar{y}}(\Sigma)$	50	E_g
		$LO - TO(\Delta)$	53	T_{2g}
		$LO - TO(\Lambda)$	55	E_g, T_{2g}
60	T_{2g}	$TO^{z} - LA(\Sigma)$	59	T_{2g}
		$TO - LA(X)$	60	T_{2g}
		$TO^{\bar{x}\bar{y}} - TA^{z}(\Sigma)$	61	T_{2g}
72	E_g	$TO^{\bar{x}\bar{y}} - TO^{\bar{x}\bar{y}}(\Sigma)$	68	A_{1g}, E_g, T_{2g}
		$TO^{z} - TA^{z}(\Sigma)$	69	A_{1g}, E_g, T_{2g}
		$TO - TA(\Lambda)$	70	A_{1g}, E_g, T_{2g}
83	E_g	$2\ TA(\Delta)$	80	A_{1g}, E_g, $2\ T_{2g}$
		$2\ TA(X)$	82	A_{1g}, $2\ E_g$, T_{2g}
84	$A_{1g} + E_g$	$TO - TA(X)$	83	A_{1g}, $2\ E_g$, T_{2g}
		$TO - TA(\Delta)$	83	A_{1g}, $2\ E_g$
85	T_{2g}	$LO - TA(X)$	89	T_{2g}
95	$A_{1g} + E_g$	$LO - LA(\Sigma)$	99	A_{1g}, E_g, T_{2g}
104	E_g	$2\ TA(L)$	104	A_{1g}, E_g, $2\ T_{2g}$
106	$A_{1g} + E_g$	$2\ TA^{\bar{x}\bar{y}}(\Sigma)$	104	A_{1g}, E_g
108	T_{2g}	$LA + TA(\Delta)$	110	T_{2g}
		$TA^{z} + TA^{\bar{x}\bar{y}}(\Sigma)$	111	T_{2g}
		$LO - TA^{z}(\Sigma)$	111	T_{2g}

Tableau III - 5. Interprétation des spectres Raman à 80°K.

117	$A_{1g} + E_g$	$LO - TA^{\bar{x}\bar{y}}(\Sigma)$	118	E_g
	T_{2g}	$2\ TA^{z}(\Sigma)$	116	A_{1g}, E_g
		---	---	---
123	T_{2g}	$TA + LA(\Lambda)$	125	E_g, T_{2g}
138	T_{2g}	---	---	---
139	E_g	$2\ LA(\Lambda)$	140	A_{1g}, E_g
141	$A_{1g} + E_g$	$2\ LA(\Sigma)$	142	A_{1g}, E_g
154	E_g	---	---	---
156	$A_{1g} + E_g$	$2\ LA(\Lambda)$	150	A_{1g}, T_{2g}
		$2\ LA(L)$	154	A_{1g}, T_{2g}
172	$A_{1g} + E_g$	$TA + TO(\Delta)$	170	A_{1g}, E_g, T_{2g}
		$TA^{\bar{x}\bar{y}} + TO^{\bar{x}\bar{y}}(\Sigma)$	172	A_{1g}, E_g, T_{2g}
190	E_g	$TA^{z} + TO^{z}(\Sigma)$	189	A_{1g}, E_g, T_{2g}
		$LA + LO(X)$	194	A_{1g}, E_g
200	T_{2g}	$TO^{z} + LA(\Sigma)$	201	T_{2g}
210	$A_{1g} + E_g$	---	---	---
232	E_g	$2\ TO(L)$	236	A_{1g}, E_g, $2\ T_{2g}$
245	$A_{1g} + E_g$	$LO + LA(\Delta)$	240	A_{1g}, E_g
		$2\ TO^{\bar{x}\bar{y}}(\Sigma)$	240	A_{1g}, E_g
		$LO + LA(\Sigma)$	241	A_{1g}, E_g
248	E_g	$2\ TO(\Delta)$	246	A_{1g}, E_g, $2\ T_{2g}$
252	E_g	$2\ TO(X)$	248	A_{1g}, $2\ E_g$, T_{2g}
258	$A_{1g} + E_g$	$2\ LO(X)$	260	A_{1g}, E_g
260	E_g	$2\ TO(Z)$	260	A_{1g}, E_g
265	A_{1g}			
295	$A_{1g} + E_g$	$TO^{\bar{x}\bar{y}} + LO(\Sigma)$	290	E_g
298	E_g	$TO + LO(\Lambda)$	293	$E_g + T_{2g}$
338	$A_{1g} + E_g$	$2\ LO(\Gamma)$	338	A_{1g}, E_g, T_{2g}
342	E_g	$2\ LO(\Delta)$	340	A_{1g}, E_g
		$2\ LO(\Sigma)$	340	A_{1g}, E_g

Tableau III - 5. suite -

Dans le tableau (III-6) nous avons montré les combinaisons et harmoniques convenables afin de rendre compte des pics expérimenteaux. Les fréquences théoriques, sont, ensuite, comparées à celles trouvées par nos expériences et celles effectuées par Krauzman et Krishnan (voir paragraphe III-1).

III - 5 - CONCLUSION ET DISCUSSION

Les spectres Raman du 2ème ordre de Na I pur ont été effectués à 300, 80 et 10°K.

Les spectres à 300°K sont interprétés, à l'aide des courbes de dispersion calculées par Karo et Hardy (cf. chapitre I), en utilisant un modèle de "déformation de dipôle". Les résultats théoriques et expérimentaux sont en bon accord, étant donné que, seules les fréquences de trois points singuliers X, L et Δ sont envisagées, afin d'interpréter les spectres Raman.

Les courbes de dispersion nécessaires pour interpréter les spectres Raman à 80°K, ont été calculées à l'aide d'un "modèle à coquille", afin de rendre compte des courbes expérimentales obtenues par la diffusion des neutrons à 100°K. Les pics des spectres Raman sont attribués à des combinaisons et harmoniques des fréquences d'un certain nombre de phonons, associés aux points singuliers, envisagés dans la première zone de Brillouin. Le dénombrement des modes actifs a été fait, dans le cadre de la théorie du groupe du vecteur d'onde. Les positions théoriques et expérimentales des pics sont en très bon accord.

La disparition des pics, dont les fréquences sont inférieures à 100 cm^{-1}, sur les spectres à 10°K, met en évidence le fait que ceux-ci doivent être relatifs à des combinaisons soustractives prévues par l'interprétation des spectres à 80°K (tableau III-4).

La comparaison entre les spectres Raman à 300°K et ceux effectués à 80°K, montre la chute d'intensité, sur l'ensemble du spectre à 80°K (Figure III-6). Neanmoins, l'intensité de la bande à 245 cm^{-1}, de symétrie A_{1g}, reste important. La fréquence de cette bande est très supérieure à celle de la fréquence de coupure (ω_c = 175 cm^{-1}) des phonons de cristal pur, ce qui

Tableau III-6. Interprétation des spectres Raman à 300°K.

Expériences				Calculs		
Krishnan (11)	Krauzman (12)	Dénombrement	Nos résultats cm^{-1}	Dénombrement	Fréquence cm^{-1}	Règles de sélection
19	---	----	----	----	----	------
42			32	A_{1g}, E_g, T_{2g}	32	T_{2g}
58			54	$A_{1g} + E_g$	----	------
	66	E_g	66	E_g	67	A_{1g}, E_g
			71	E_g	72	A_{1g}, E_g, T_{2g}
	74	A_{1g}	75	$A_{1g} + E_g$	81	A_{1g}, 2 E_g, T_{2g}
	83	A_{1g}, E_g	86	$A_{1g} + E_g$	82	A_{1g}, 2 E_g
88			88	$A_{1g} + E_g$	84	A_{1g}, 2 E_g, T_{2g}
	98	A_{1g}	101	A_{1g}, E_g	100	A_{1g}, E_g, 2 T_{2g}
103	107	T_{2g}	106	T_{2g}	103 104	T_{2g}
120	125	A_{1g}	118	$A_{1g} + E_g$	124 125	A_{1g}, E_g E_g, T_{2g}
132			146	A_{1g}	150	A_{1g}, T_{2g}
	164	A_{1g}	164	A_{1g}	163	A_{1g}, 2 E_g, T_{2g}
200	200	A_{1g}	205	A_{1g}	198	A_{1g}, E_g
	226	A_{1g}	238	A_{1g}	240	A_{1g}, 2 E_g, T_{2g}
	280	A_{1g}	283	A_{1g}	---	--------

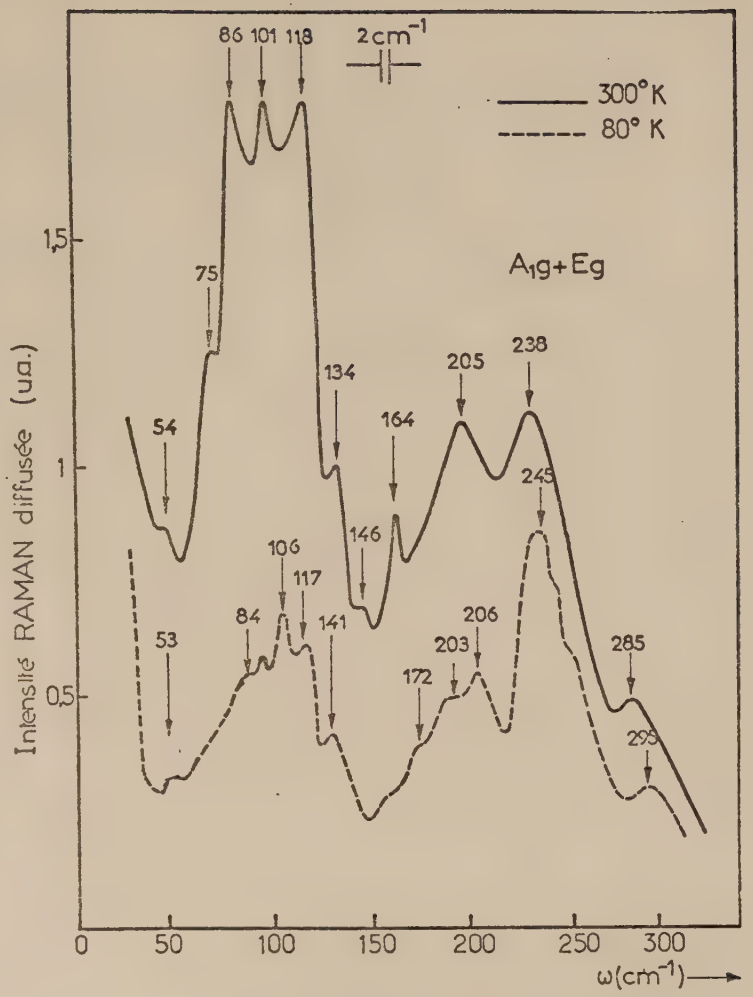


Figure III - 6. Influence de la température sur la diffusion Raman de Na I pur

exclut l'hypothèse que la diffusion soit due à un spectre Raman du 1er ordre, révélé par d'éventuelles impuretés.

Par ailleurs, la figure (III-5) met bien en évidence que la densité d'états combinée doit présenter un maximum très aigu vers 245 cm^{-1}.

Les spectres Raman ont été calculés par Cowley [14] à 90°K, à l'aide d'un "modèle à coquille", en tenant compte de la variation de polarisabilité, donnée par (II-51). Ces spectres sont comparés aux spectres expérimentaux obtenus à 80°K, sur la figure (III-7). Les spectres calculés, rendent bien compte de la position de la bande à 245 cm^{-1} de symétrie A_{1g}. La dépolarisation de cette bande donne une considérable contribution, sur le spectre du mode E_g, ce qui n'a pas été observé expérimentalement. De plus, les calculs ainsi effectués ne rendent pas compte de la raie caractéristique du mode T_{2g} situé à 108 cm^{-1}.

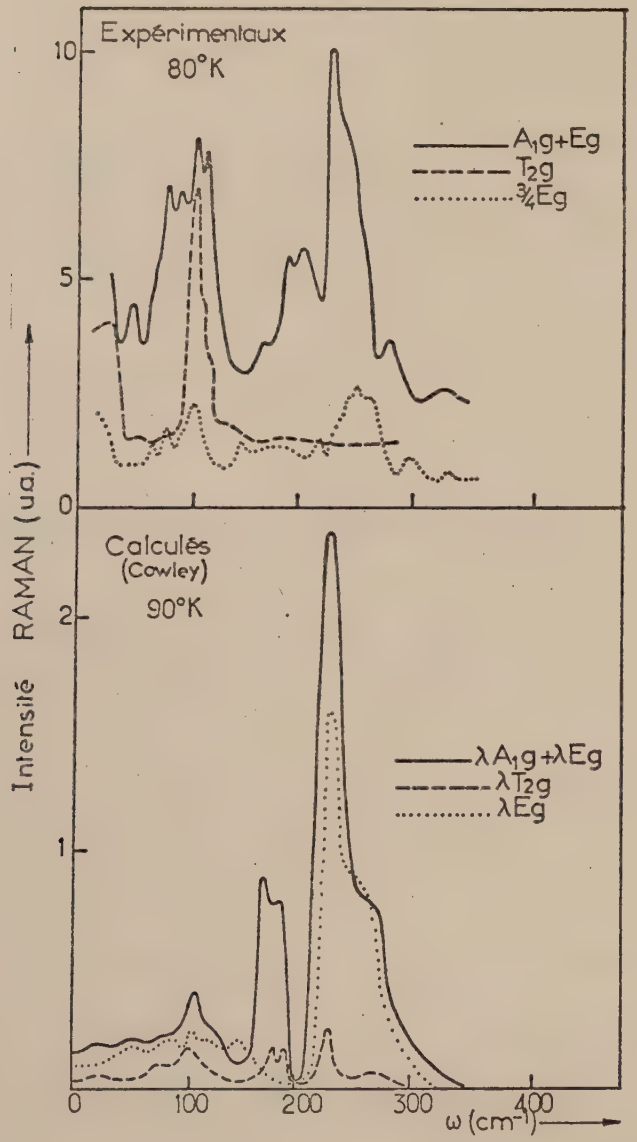


Figure III - 7. Comparaison des spectres Raman expérimentaux à 80°K à ceux calculés par Cowley [14].

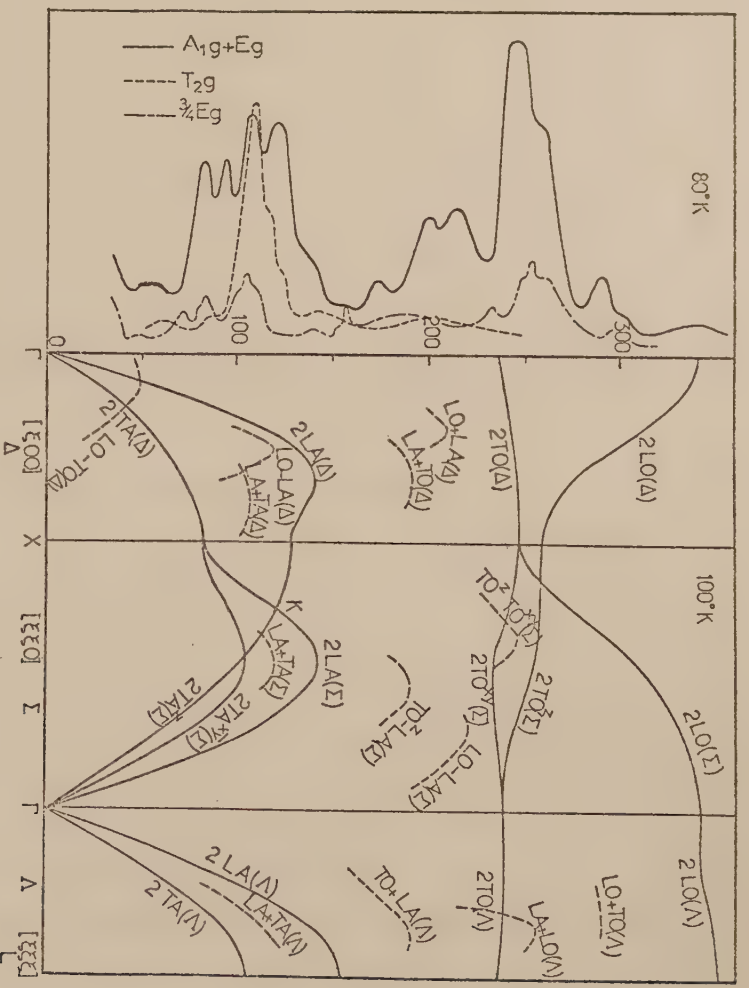


Figure III-8. Courbes de dispersion à deux phonons de NaI

* Les spectres Raman a 80 K sont montrés sur la figure.

IV - 1 - GENERALITES SUR LA FORMATION DES CENTRES F DANS Na I

IV-1.a - Le centre F dans les halogénures alcalins

Rappelons que le centre F est le prototype des centres à électron, il est constitué d'un électron piégé dans une lacune anionique et fournit un spectre d'absorption constitué essentiellement d'une bande d'absorption intense dont la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 1/10 à 2/10 électron-volt à 4°K. Dans les halogénures alcalins le centre F possède la symétrie propre O_h, et la bande F résulte de la transition dipolaire entre le singulet orbital Γ_1 ("1s") et le triplet orbital Γ_{15}("2p"). De tels centres sont habituellement formés, soit par irradiation aux rayons X, soit par coloration additive en présence de la vapeur d'un métal alcalin [15].

IV-1.b - Essais de coloration dans Na I pur

Tous les essais de coloration de Na I "pur", soit par coloration additive, soit par irradiation aux rayons X à 78 et 300°K, ont été négatifs. L'irradiation X à 78°K a pour effet de blanchir partiellement la faible bande d'absorption (λ = 355 nm) attribuée à des impuretés résiduelles, vraisemblablement des ions Pb^{++} (Fig. IV-1). Cette impossibilité d'obtenir des centres colorés par les méthodes habituelles est bien en accord avec les travaux antérieurs de Didyk et Pashkouski (1965) [16].

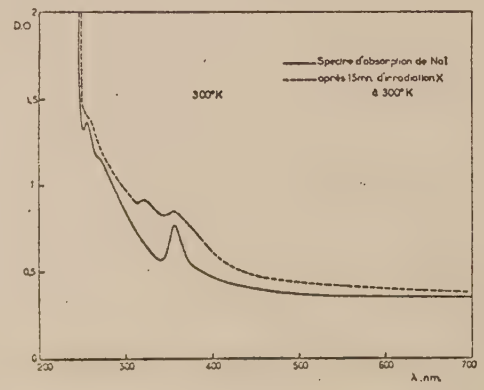


Figure IV-1 - Irradiation X de Na I pur à 300°K

IV-1.c - Formation des centres F dans Na I contenant des centres U

Le centre U est constitué d'un ion H^- en substitution d'un anion. Il est responsable d'une bande d'absorption intense située dans l'ultraviolet à la limite de l'absorption fondamentale, et se manifeste par une exaltation du fond continu dans le domaine spectral de longueur d'onde inférieure à 300 nm.

L'excitation lumineuse à 300° ou 80°K dans la bande U permet l'obtention de centres F selon le processus photochimique [17] :

$$H_s^- + h\nu_{(U.V)} \longrightarrow F + H_0(i)$$

Sous l'action du rayonnement, le centre U (H_s^-) est ionisé, il se forme alors de l'hydrogène atomique H_0 en site interstitiel. La lacune anionique piége l'électron provenant du centre U, de telle sorte qu'un centre F se forme.

Cette méthode de coloration avait été utilisée antérieurement par Bäule et Fritz (1967) [18] : la large bande d'absorption observée dans le domaine spectral 500-600 nm avait été attribuée à des centres F éventuellement perturbés par la présence d'impuretés.

IV - 2 - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA FORMATION DES CENTRES COLORES DANS Na I DOPE AVEC DES CENTRES U

IV-2.a - Dopage du cristal en centres U

Le schéma du dispositif utilisé pour doper le cristal en centre U (H_s^-) est indiqué figure IV-2.

L'échantillon et l'élément alcalin purifié sont situés dansle tube (A) qui est entouré par le four (B). La température du four est contrôlée par le thermocouple (C). Les robinets (D) et (E) permettent de mettre en contact le tube (A) avec la capsule à hydrogène (H) et la pompe à vide. Le manomètre (F) nous permet de contrôler la pression d'hydrogène dans le tube (A).

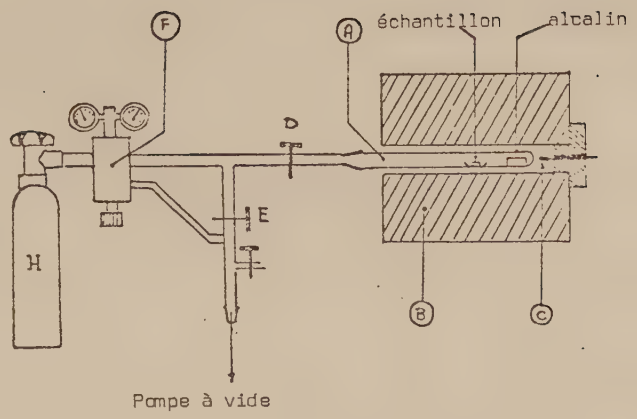


Figure IV-2. Dispositif de formation des centres U

A l'aide d'un tel dispositif, nous avons pu chauffer le cristal Na I en présence de vapeur de sodium, sous atmosphère d'hydrogène. La fin du dopage est accompagnée d'une trempe rapide du tube (A) dans l'eau, ce qui évite la disparition des centres U, à haute température.

IV-2.b - Formation des centres colorés par excitation lumineuse dans l'ultraviolet

La majorité des expériences a été réalisée à l'aide d'échantillons cristallisés en présence de $CH I_3$, sous atmosphère d'argon. Le spectre d'absorption, obtenu par irradiation à 300°K avec la lumière U.V. émise par une lampe à deutérium (Kern - Sprenger - type WHS 200), est constitué d'une bande complexe dont le maximum est situé à λ = 580 nm (fig. IV-3). A 78°K, cette bande se résout en deux bandes d'absorption F et A de positions respectives : λ = 595 nm et λ = 515 nm (Fig . IV-3).

La bande F coïncide assez bien avec la bande obtenue antérieurement par Bäuerle et Fritz [18] et par Didyk et Pashkovski [16] dans des cristaux de Na I : Sr^{++} colorés par addition ; elle a été attribuée à la transition "1s" - "2p" du centre F.

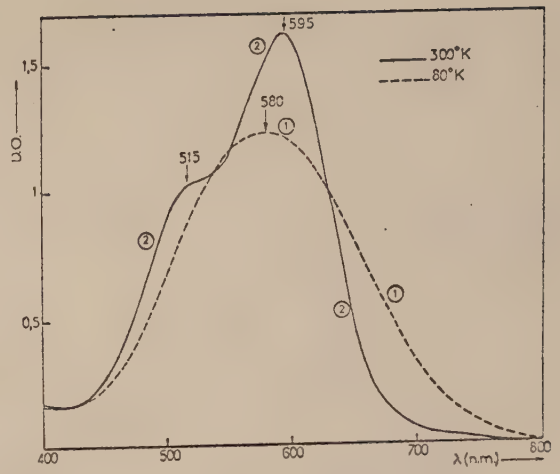


Figure IV-3. Spectre d'absorption de Na I, coloré, par irradiation U.V. des centres U

Nous pensons que la bande A (515 nm) provient de l'existence d'impuretés résiduelles. En effet, les spectres d'absorption de diverses lames provenant de positions différentes du monocristal et colorés dans les mêmes conditions contiennent des bandes F et A d'intensité relative variable.

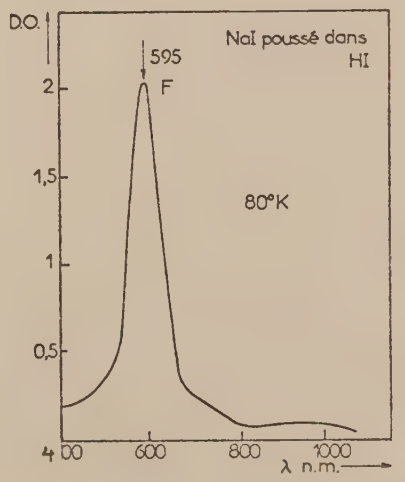


Figure IV-4. Spectre d'absorption de Na I : F, poussé dans HI.

Nous avons pu, récemment, disposer d'échantillons de Na I cristallisés en présence de HI. Le spectre d'absorption de ces échantillons est alors, uniquement, constitué, après coloration d'une bande F (595 nm). Ceci justifie bien, l'attribution de la bande A à des impuretés existant dans tous les cristaux préparés en présence de CHI_3 .

IV-2.c- Recherche des meilleures conditions expérimentales pour l'obtention des centres F

Nous avons recherché les conditions expérimentales qui devaient nous permettre d'obtenir la plus forte concentration possible en centres responsables de la bande F.

Pour un échantillon donné, les paramètres essentiels dont dépend la formation des centres sont la température (T) et la durée (D) du dopage en centres U. ainsi que la durée (D') d'irradiation ultraviolette. Nous avons constaté que la température (T') de cette irradiation n'avait que peu d'influence sur la formation des centres colorés, c'est pourquoi toutes les expériences suivantes ont été réalisées à 300°K. Par ailleurs, la pression d'hydrogène qui peut jouer un rôle relativement important a été fixée dans toutes les expériences à 0,25 atmosphère.

Nous avons modifié successivement les paramètres T, D et D' de la façon suivante :

1°) Les paramètres D et D' sont maintenus constants (D = 60 mn, D' = 30 mn). La température de dopage T varie entre 400 et 600°C.

Les spectres d'absorption sont reproduits pour diverses températures du dopage T sur la figure IV-5, et sur la figure IV-6 nous avons représenté la variation des densités optiques des bandes A et F en fonction de la température T.

On constate que les concentrations relatives des centres F et A dépendent fortement de la température de dopage. La concentration des centres F est maximale à 500°C.

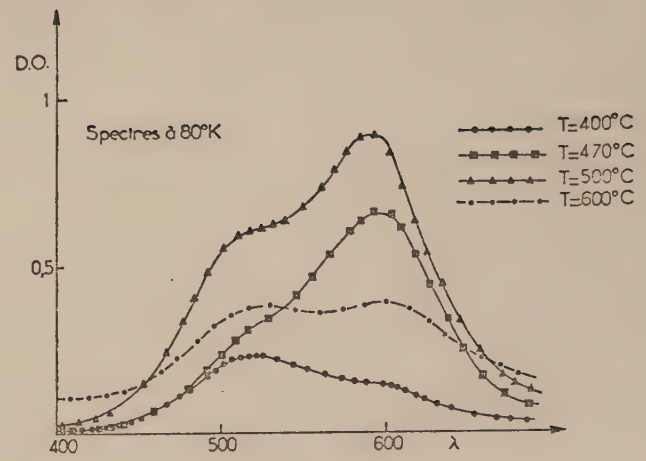


Figure IV-5

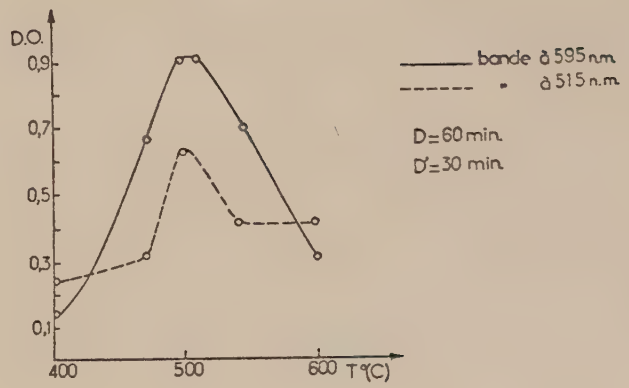


Figure IV-6

2°) La température T du dopage est constante (T = 500°C), ainsi que la durée d'irradiation D' (D' = 1 heure). Nous n'avons constaté aucune modification des spectres d'absorption lorsque la durée D du dopage varie entre 60 et 180 mn. Ceci est peut être dû au fait que les centres U se forment, uniquement, au voisinage de la surface du cristal.

3°) La durée D du dopage et la température T du dopage sont constantes (D = 60 mn et T = 530°C). Nous avons modifié la durée d'irradiation ultraviolette à 300°K, entre 30 et 210 mn. Les densités optiques des bandes A et F augmentent avec la durée de l'irradiation. Par contre, le rapport de la concentration des centres F et des centres A diminue au cours de l'irradiation (Fig. IV-7 et IV-8).

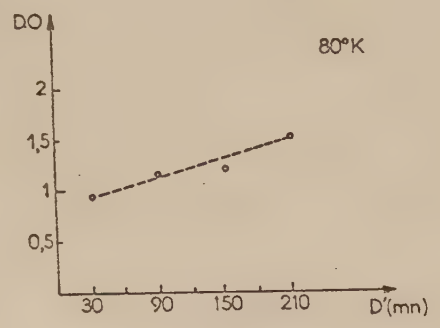


Figure IV-7. Evolution de la bande F au cours de l'irradiation ultraviolette.

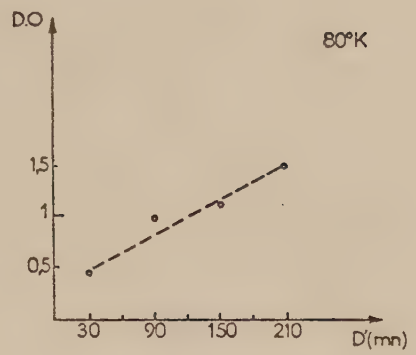


Figure IV-8. Evolution de la bande A au cours de l'irradiation ultraviolette.

Il résulte de cette étude que les conditions optimales de formation des centres F que nous avons choisies ont été fixées par les valeurs suivantes des paramètres : T = 500°C, D = 60 mn et D' ∿ 1 heure.

IV - 3 - PROPRIETES DES CENTRES RESPONSABLES DE LA BANDE F ET DE LA BANDE A

IV-3.a - Mise en évidence du paramagnétisme du centre F à l'état fondamental

Comme nous l'avons déjà signalé, divers auteurs[16] [18] ont antérieurement attribué la bande F (590 nm) à des centres F. L'un des arguments invoqués étaient le bon accord entre la longueur d'onde λ_m du maximum de la bande (λ_m = 595 nm à 80°K) avec celle que l'on pouvait prévoir à partir de la loi empirique d'Ivey[19] valable pour transition "1s-2p" du centre F dans les halogénures alcalins de structure Na Cl. L'application de la loi d'Ivey ($\lambda_m = 703\ d^{1.84}$ où d est le paramètre du réseau de Na I) fournit, en effet, λ_m = 588 nm.

Il nous a semblé nécessaire de rechercher le paramagnétisme d'un tel centre à l'état fondamental afin d'apporter une preuve supplémentaire de l'existence des centres F.

Nous n'avons malheureusement obtenu aucun signal de résonance paramagnétique électronique dans Na I coloré. Cet échec est probablement dû à la concentration insuffisante en centres F que nous pouvons former par le processus de transformation U ⟶ F. C'est la raison pour laquelle, nous avons réalisé une expérience de dichroïsme circulaire magnétique (D.C.M.) qui constitue une méthode extrêmement sensible permettant de détecter le paramagnétisme éventuel du centre responsable de la bande F †.

Rappelons qu'en utilisant le modèle de l'atome alcalin, l'état fondamental du centre F est un état singulet "2 $s_{1/2}$" et le premier état excité est un état triplet orbital qui, compte tenu de l'énergie de couplage spin-orbite se décompose en 2 états "2 $p_{1/2}$" et "2 $p_{3/2}$".

L'application d'un champ magnétique entraîne une levée de dégénérescence due au spin. Il est alors possible d'observer les transitions de l'électron du centre F en lumière circulaire polarisée droite ($\overset{+}{\frown}$) et gauche ($\overset{-}{\frown}$) (fig. IV-9). La variation du 1er moment de la bande F mesurée en lumière droite $\langle \Delta E_+ \rangle$ et gauche $\langle \Delta E_- \rangle$ est la somme d'un terme diamagnétique et d'un terme paramagnétique prépondérant à 10 K[20]. Le terme paramagnétique est égal à $\pm \frac{2}{3} \Delta \langle S_z \rangle$ où Δ est l'énergie de couplage spin-orbite ; il est positif dans le cas des atomes alcalins (fig. IV-9) et négatif dans le cas des centres F[20].

† L'étude du paramagnétisme par D.C.M. a été faite au Laboratoire d'Optique Physique de l'E.S.P.C.I. (Paris).

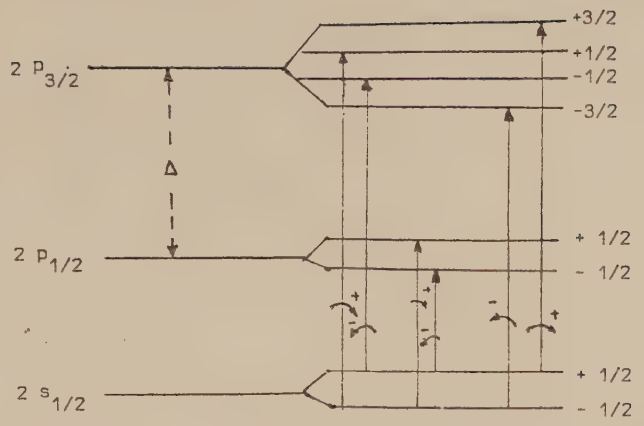


Figure IV-9. : Centre F : modèle de l'atome alcalin - Niveaux d'énergie et transitions permises en lumière polarisée circulairement [20]

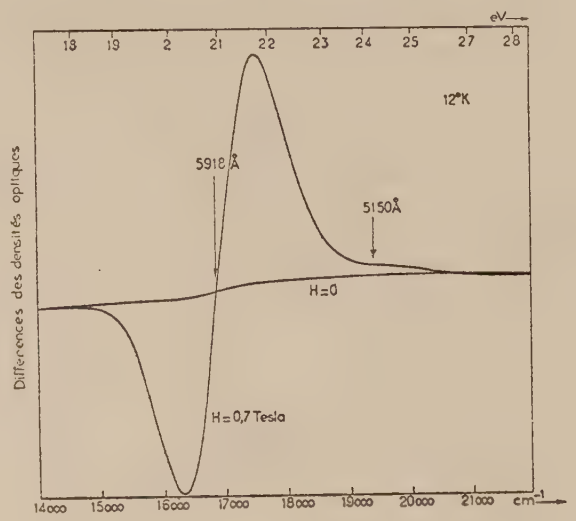


Figure IV-10. Spectre D.C.M. de Na I : F à 12° K

Nous avons effectivement observé à 12°K le signal habituel de D.C.M. (Fig. IV-10) attribuable aux centres F ; il est caractérisé par un terme paramagnétique négatif. Le centre du signal est situé à λ = 591,8 nm à 12°K et correspond sensiblement avec la position de la bande F à 10°K (λ_{max} = 593 nm) en absence du champ magnétique. On a donc bien une preuve supplémentaire de l'existence de centres F comme responsables de la bande F.

Signalons que la même expérience effectuée sur la bande A ne fournit aucun signal en D.C.M.. Un tel résultat exclut l'existence de centres F perturbés par une impureté monovalente (centre F_A). On pouvait penser, en effet, que les deux bandes A et F pouvaient résulter d'une levée de dégénérescence du triplet orbital "2p" en un doublet et un singulet par suite de l'abaissement de symétrie provoqué par la présence de l'impureté [21].

IV-3.b - Etude du blanchiment optique des centres F

Cette étude est importante car elle nous a permis de préciser les conditions de stabilité du centre F au cours des expériences de la diffusion Raman.

1°) Blanchiment à 80°K

L'excitation lumineuse a été effectuée à l'aide du rayonnement émis par une lampe à Xénon (Osram - XBO-150 W). Un filtre Balzer (série K) nous a permis d'isoler une bande spectrale de largeur $\Delta\lambda$ = 50 nm autour d'une longueur d'onde moyenne λ = 595 nm.

Sous l'action du rayonnement, on observe un blanchiment partiel de la bande F en même temps qu'une exaltation de la bande A. Des blanchiments effectués à l'aide d'un rayonnement polarisé parallèlement soit à une direction [100], soit à une direction [110] montrent comme on pouvait s'y attendre dans le cas de centres en site cubique, que le blanchiment ne s'accompagne d'aucun dichroïsme du spectre d'absorption (Fig. IV-11 et Fig IV-12).

L'étude de la variation de la densité optique des bandes A et F en fonction de la durée de blanchiment conduit à des valeurs limites, ce qui correspond à un équilibre entre les concentrations des centres F et A sous l'action du rayonnement.

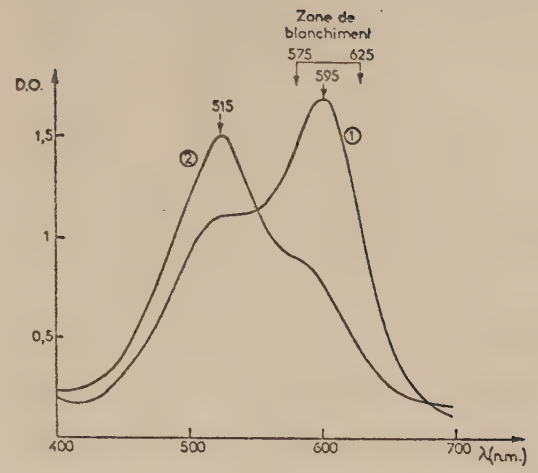


Figure IV-11. Blanchiment en lumière polarisée $\vec{E}$ // [100] dans la bande F, à 80°K. Le spectre ② est identique pour les deux directions de polarisation $\vec{E}$ // [100] et $\vec{E}$ // [010].

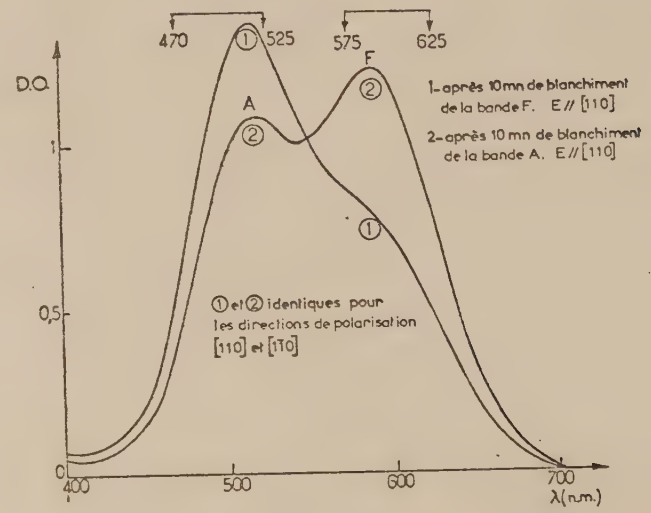


Figure IV-12. Blanchiment en lumière polarisée $\vec{E}$ // [110] dans les bandes A et F à 80°k

2°) Blanchiment à 10°K

L'excitation lumineuse dans la bande F a été effectuée à 10°K à l'aide du rayonnement émis par un laser He-Ne, 60 mw (λ = 632,8 nm) ; ce sont les conditions expérimentales de la plupart des expériences Raman. La longueur d'onde excitatrice est alors sensiblement celle qui correspond à la mi-hauteur de la bande F du côté des basses énergies. Cette excitation entraîne un blanchiment partiel de la bande F et une augmentation de la bande A et l'on atteint finalement un état d'équilibre entre les concentrations des centres F et A sous l'action du rayonnement laser (Fig. IV-13).

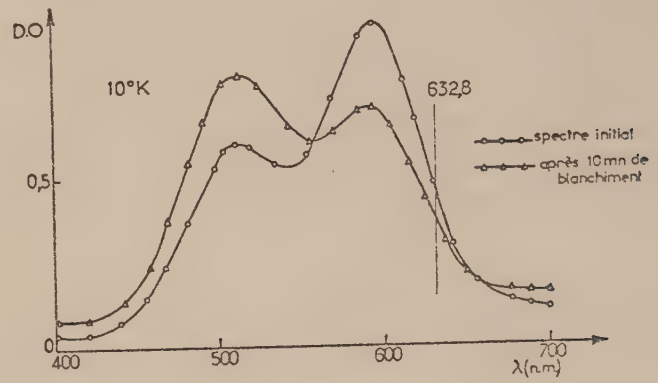
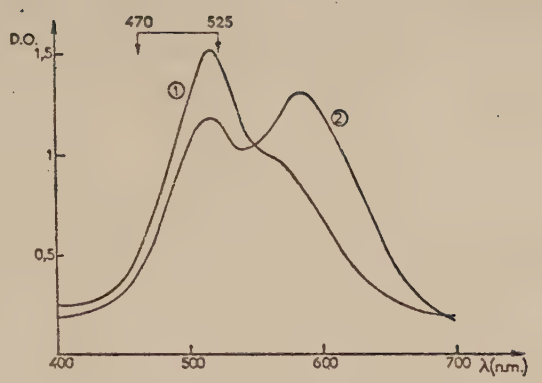


Figure IV-13. Blanchiment à l'aide du laser à He-Ne dans la bande F, à 10°K

IV-3.c - Etude du blanchiment optique des centres A

L'étude des spectres Raman, à l'aide de la raie verte (λ = 514,5 nm) du rayonnement émis par un laser à argon-ionisé nous a conduit à étudier le blanchiment de la bande A (λ = 515 nm). Ce blanchiment a été effectué à 80°K et à 10°K, soit en utilisant le rayonnement laser, soit celui de la lampe à Xénon filtré à l'aide d'un filtre Balzer ($\Delta\lambda$ = 50 nm). On observe toujours une diminution des centres A au profit des centres F (Fig. IV-12 et IV-14).



① avant blanchiment ② après 10 mn de blanchiment

Figure IV-14. Blanchiment en lumière polarisée $\vec{E}$ // [100] dans la bande A, à 80°K.
Le spectre 2 est identique pour les deux directions de polarisation $\vec{E}$ // [100] et [010].

Ceci conduit à un équilibre entre la concentration des centres F et celle des centres A sous l'action du rayonnement ; par ailleurs, les spectres d'absorption obtenus après un blanchiment en lumière polarisée ne présentent aucun dichroïsme quelque soit la direction $\vec{E}$ de polarisation.

Au cours de toutes les expériences de blanchiment, nous n'avons jamais observé la formation de nouvelles bandes d'absorption, de telle sorte que les centres F et A se transforment mutuellement jusqu'à ce qu'un équilibre entre les concentrations des centres F et A soit atteint sous l'action du rayonnement. Pour un échantillon donné, les concentrations relatives des centres F et A dépendent de l'énergie du rayonnement excitateur et de la température. Diverses expériences réalisées avec des échantillons de puretés différentes montrent que l'équilibre se déplace en faveur des centres F lorsque la concentration en impureté diminue.

IV - 4 - CONCLUSION

La bande située à 5950 Å est bien due à des centres F, par contre le problème de l'attribution de la bande A subsiste. Il est certain qu'elle est provoquée par des impuretés. Une analyse spectroscopique qualitative montre que les cristaux contiennent des métaux alcalins (K^+, Li^+) et alcalino-terreux (Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}). Nous avons montré (§ 3) que la formation des centres F_A est exclue. Par contre, on pouvait, également, suspecter la présence de centres de type Z (centre F perturbé par une impureté cationique divalente et la lacune compensatrice). Ohkura[22], par ses études sur les centres de types Z_2 et Z_3 dans K Cl : Sr^{++} et K Br : Sr^{++} montre que le centre Z_2, possède une transition supplémentaire, dont la bande d'absorption se situe du côté des faibles énergies par rapport à la bande F, ce qui n'est pas le cas dans Na I. Le centre Z_3 possède, par contre, une transition, dont la bande d'absorption se situe du côté des faibles longueurs d'onde. Ce cas est assimilable à celui de Na I, mais ce centre étant paramagnétique, nous ne pouvons donc pas attribuer la double bande (5950 Å - 5150 Å) à un mélange de centres F et de centres Z .

Il est possible de supprimer la bande A lorsque la croissance de l'iodure de sodium s'effectue dans HI. Malheureusement, comme nous le montrerons dans le chapitre V, à la diffusion Raman des centres F se superpose une bande intense dont nous n'avons pu fournir une attribution certaine.

CHAPITRE V - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DIFFUSION RAMAN DE L'IODURE DE SODIUM DOPE AVEC DES CENTRES F

V - 1 - INTRODUCTION

Nous avons vu au chapitre II (§ 3.a), que les lois qui régissent la diffusion Raman du 1er ordre, dans le cristal pur, sont celles de la conservation d'énergie et de la conservation du vecteur d'onde. Cette dernière loi découle de l'invariance du réseau sous l'effet des opérations de symétrie de translation, et entraîne que, seuls les phonons optiques, dont le vecteur d'onde se situe au centre de la zone de Brillouin, interagissent avec le photon incident. De plus, dans les cristaux de type Na Cl, où les ions se trouvent en des centres de symétrie, tous les termes du tenseur dérivé de polarisabilité sont nuls, et par conséquent la diffusion Raman du 1er ordre est interdite.

La présence d'une impureté substitutionnelle, telle que le centre F, détruit la symétrie d'inversion dans le réseau, ainsi que la symétrie de translation. La loi de la conservation du vecteur d'onde n'est plus valable, ce qui permet au photon incident d'interagir avec les phonons de vecteur d'onde non nul. La symétrie d'inversion dans le réseau de structure Na Cl est détruite pour les ions voisins du centre F. Ces ions participent alors aux vibrations, de parité paire, actives en diffusion Raman et de symétrie : Γ_1 (A_{1g}), Γ_{12} (E_g) et Γ_{25}, (T_{2g}). Le centre F étant lui-même situé en un centre d'inversion est immobile pour ces modes de vibration. La cause essentielle de la diffusion Raman est alors la modulation de la polarisabilité électronique du centre F sous l'action des vibrations des ions voisins de types A_{1g}, E_g et T_{2g}.

V - 2 - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DIFFUSION RAMAN PAR EXCITATION DANS LA BANDE F

La plupart des expériences ont été réalisées à l'aide d'échantillons de Na I obtenus par croissance en atmosphère d'argon et de $CH\,I_3$. Comme nous l'avons montré dans le chapitre IV, nous n'avons pu éviter la

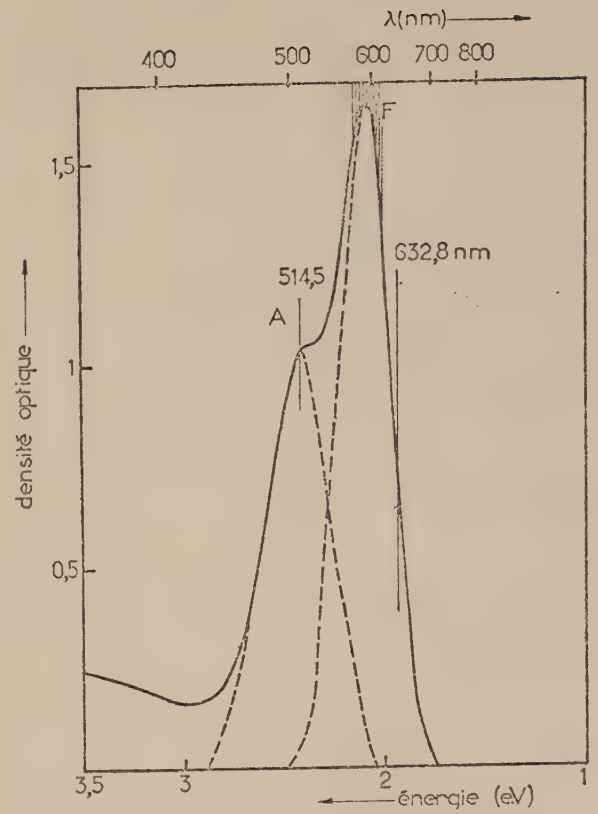


Figure V-1. Spectre d'absorption de Na I : F à 80°K
- Longueurs d'onde des rayonnements émis par les divers lasers.

formation des centres A que ce soit après le dopage du cristal en centres F ou sous l'action du rayonnement laser He-Ne.

Les spectres ont été effectués, soit à l'aide du laser He-Ne (6328 Å - 60 mW), soit par un laser à longueur d'onde variable, constitué d'un laser à argon ionisé (2 watt) et d'une cellule contenant de la rhodamine 6 G, comme colorant. Ce laser nous a permis d'effectuer un balayage en longueur d'onde entre 5900 et 6200 Å.

Sur la figure (V-1) sont indiquées les longueurs d'onde des raies excitatrices utilisées. Le balayage s'effectue au voisinage du maximum de la bande F et, tout au moins pour la raie excitatrice 632,8 nm en dehors de la bande A. On peut donc s'attendre à ce que le spectre Raman éventuellement induit par les centres A, ait une intensité négligeable par rapport à celle du spectre Raman des centres F, observé dans les conditions de résonance.

V-2.a - Spectres Raman obtenus à l'aide du laser He-Ne (632.8 nm)

1 - Etude des spectres à 80°K

Après dopage du cristal en centres F, on observe un spectre de diffusion Stokes et Antistokes. Nous avons vérifié que, dans les mêmes conditions expérimentales, le spectre Raman du 2ème ordre du cristal pur est négligeable.

Un fond continu attribué à la "fluorescence chaude" se superpose aux spectres Raman obtenus à 80°K. Nous avons tenté de séparer ce fond de fluorescence du spectre de diffusion Raman, en tenant compte du "gap" entre les fréquences des modes acoustiques et optiques (entre 78 et 116 cm^{-1} ; voir chapitre I, § 6) et du fond continu sensiblement constant à partir de 350 cm^{-1}. (Fig. V-2 et V-3).

Trois cas d'observation (voir tableau V-1) permettent de séparer les spectres Raman relatifs aux phonons de type $A_{1g} + \frac{1}{4} E_g + T_{2g}$, $\frac{3}{4} E_g$ et T_{2g}. Ces spectres sont reproduits sur les figures (V-2) et (V-3).

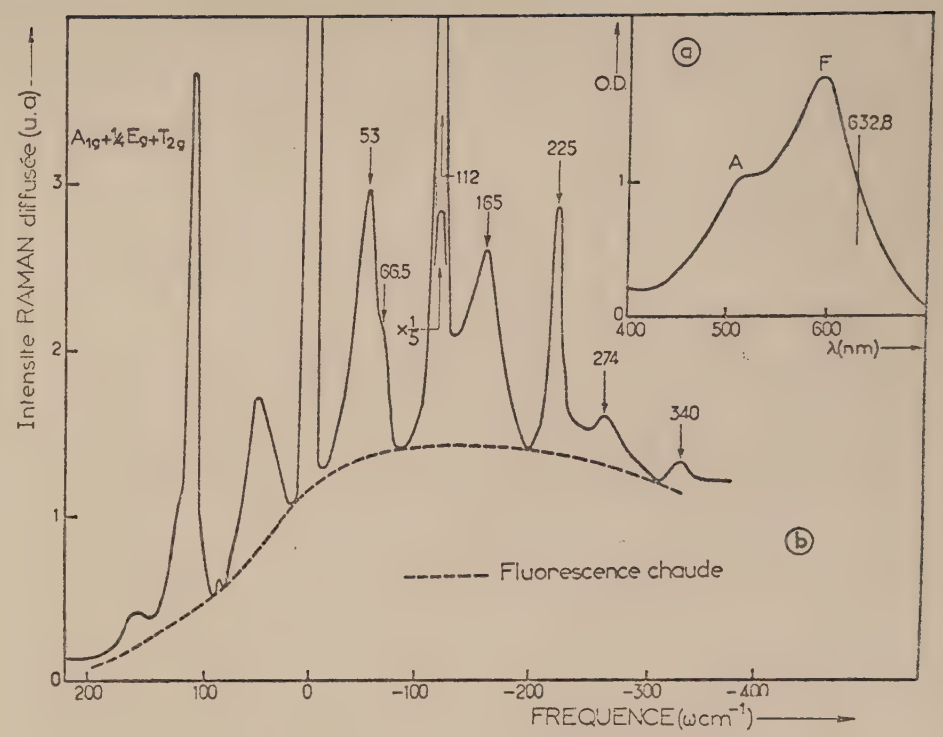


Figure V-2. Spectre Raman de Na I : F à 80°K, relatif aux modes de type $A_{1g} + \frac{1}{4} E_g + T_{2g}$

λ_{laser} = 6328 Å

λ_F = 5950 Å

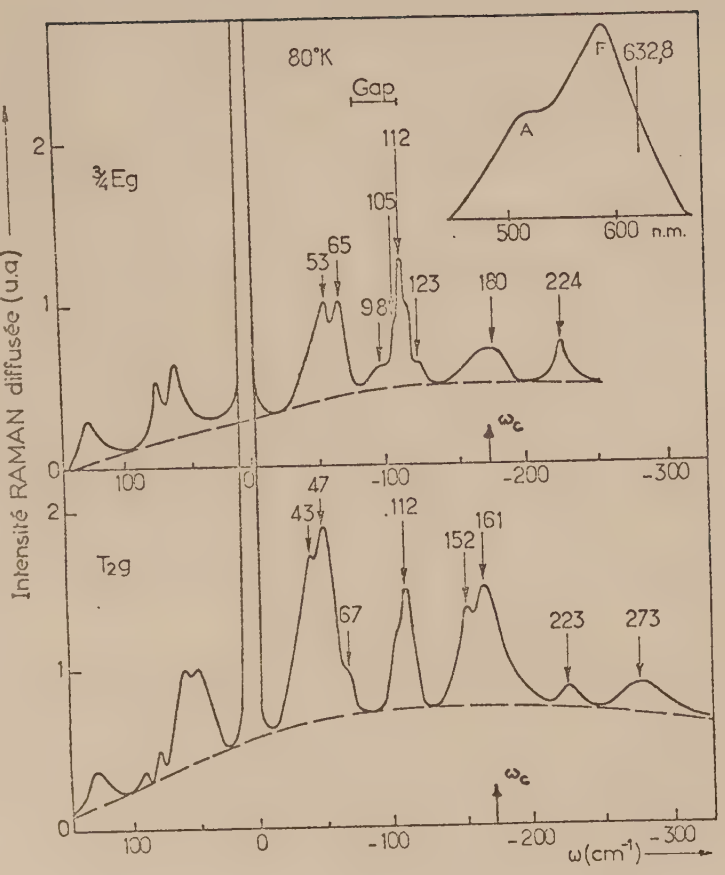


Figure V-3. Spectres Raman de Na I : F à 80°K, relatifs aux modes de type $\frac{3}{4} E_g$ et T_{2g} -(λ_{laser} = 6328 Å)- (λ_F = 5950 Å)

La diffusion Raman est due, en grande partie, à l'existence d'un mode résonant essentiellement de symétrie A_{1g} responsable d'une raie fine très intense (largeur à mi-hauteur ∿ 2 cm^{-1}) située à 112 cm^{-1} de la raie excitatrice, c'est-à-dire juste en bordure du "gap" et correspondant à un mode optique.

Compte tenu de la forte intensité du mode résonant, nous avons pu observer ses harmoniques jusqu'au 3ème ordre ainsi que ses modes de combinaisons additives avec les modes acoustiques.

Nous indiquons dans le tableau (V-1) les positions (en cm^{-1}) (erreur expérimentale estimée inférieure à 2 cm^{-1}) des pics observés ainsi que les types de symétrie des phonons actifs correspondant aux divers cas d'observation. La colonne (A) de ce tableau contient les modes acoustiques, la colonne (B) le mode résonant et les modes de gap et la colonne (C) les harmoniques et les modes de combinaisons. Signalons que les modes de gap à 98 et 105 cm^{-1} ont une intensité extrêment faible.

Cas d'observation	Modes observés	A	B	C
$\vec{k}_i$: [001], $\vec{E}_i$: [110] $\vec{k}_d$: [1̄10], $\vec{E}_d$: [110]	$A_{1g} + \frac{1}{4} E_g + T_{2g}$	53 66.5	112	165 225 274 340
$\vec{k}_i$: [001], $\vec{E}_i$: [1̄10] $\vec{k}_d$: [110], $\vec{E}_d$: [1̄10]	$\frac{3}{4} E_g$	53 65	98 105 112	180 224
$\vec{k}_i$: [001], $\vec{E}_i$: [1̄10] $\vec{k}_d$: [1̄10], $\vec{E}_d$: [1̄10]	T_{2g}	43 47 49	105 112	152 161 223 273

Tableau V-1. Positions des pics (en cm^{-1}) des spectres Raman de Na I : F à 80°K.

Dans le domaine spectral 150-175 cm^{-1} où 175 cm^{-1} est la fréquence du mode optique de plus haute fréquence dans le cristal pur, se superposent les modes optiques du premier ordre ainsi que les modes de combinaisons du mode résonant (112 cm^{-1}) et des modes acoustiques (53 cm^{-1}).

Nous avons pu attribuer la majorité des pics de diffusion qui apparaissent sur le spectre $A_{1g} + \frac{3}{4} E_g + T_{2g}$ et dont les positions sont indiquées dans la colonne (C) de la façon suivante :

Attribution		Fréquences observées
Combinaison du mode résonant et du mode acoustique	112 + 53 = 165	165
Harmonique 2 du mode résonant	112 x 2 = 224	224 cm^{-1}
Combinaison de l'harmonique 2 du mode résonant et du mode acoustique	224 + 53 = 275	274 cm^{-1}
Harmonique 3 du mode résonant	3 x 113 = 339	340 cm^{-1}

2 - Etude des spectres à 10°K

Les spectres Raman observés à 10°K (Fig V-4 et V-5) possèdent les caractéristiques suivantes :

1°) L'intensité de la diffusion Antistokes devient très faible et le fond continu dû à la "fluorescence chaude" s'annule complétement.

2°) La meilleure résolution des bandes sur le spectre relatif aux modes $A_{1g} + E_g$ (Fig. V-4) nous permet d'observer les harmoniques du mode résonant de symétrie A_{1g}, situé à 113 cm^{-1} jusqu'au quatrième ordre.

3°) Sur les spectres relatifs aux modes E_g et T_{2g} (Fig V-5), une dépolarisation du mode résonant de symétrie A_{1g} de l'ordre de 14 % est observée expérimentalement.

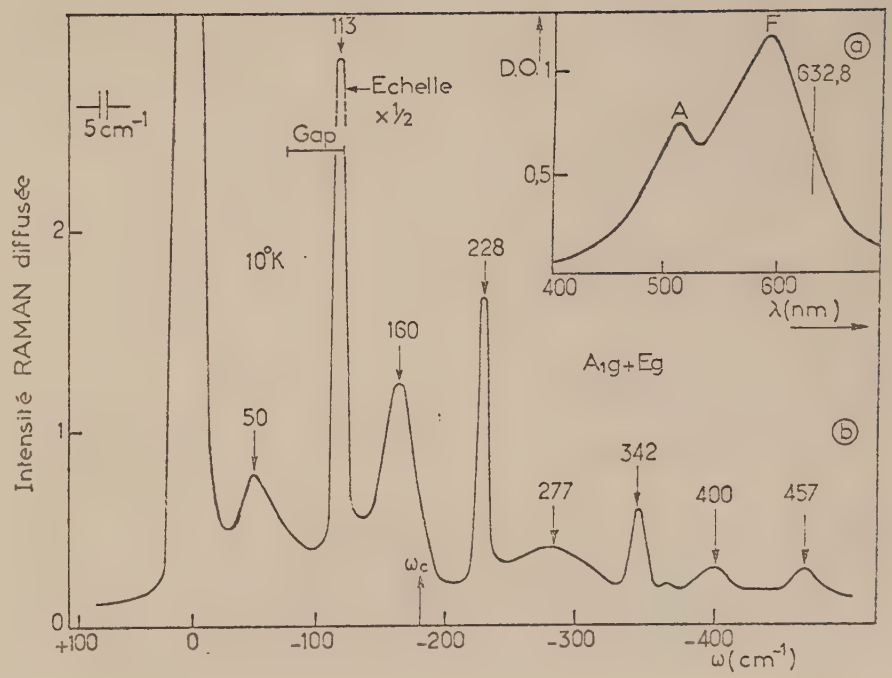


Figure V-4. Spectres Raman de Na I : F à 10°K, relatif aux modes de type $A_{1g} + E_g$
λ_{laser} = 6328 Å (λ_F = 5930 Å)

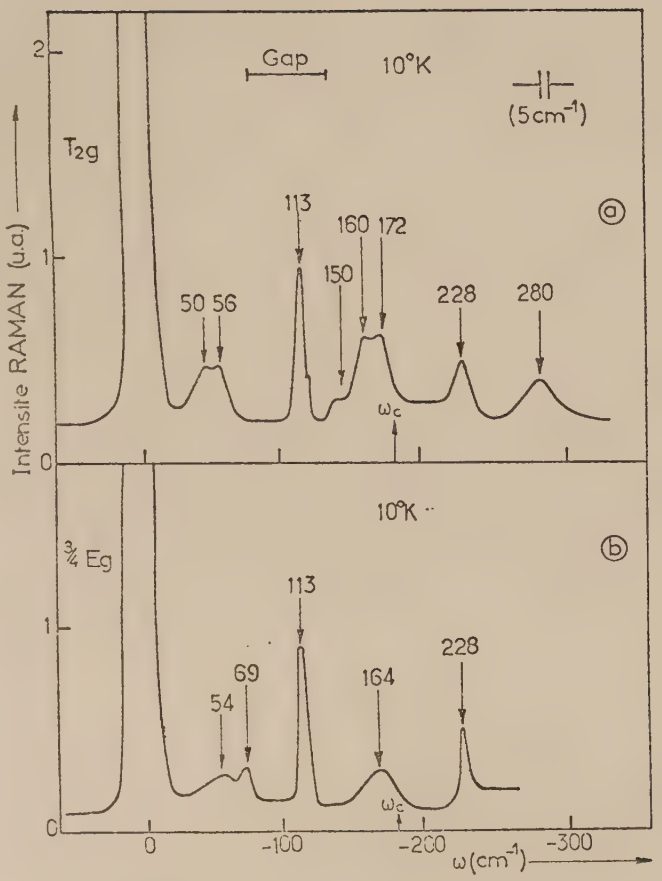


Figure V-5. Spectres Raman de Na I : F à 10°K, relatif aux modes de type T_{2g} (a) et $\frac{3}{4} E_g$ (b) - λ_{laser} = 6328 Å (λ_F = 5930 Å)

Nous avons indiqué les positions des pics relatifs aux spectres Raman effectués à 10°K, dans le tableau(V-2).

Cas d'observation	Modes observés	A	B	C
$\vec{K}_i$: [001], $\vec{E}_i$: [010] $\vec{K}_d$: [100], $\vec{E}_d$: [010]	$A_{1g} + E_g$	50	113	160 228 277 342 355 400 457
$\vec{K}_i$: [001], $\vec{E}_i$: [$\bar{1}$10] $\vec{K}_d$: [110], $\vec{E}_d$: [$\bar{1}$10]	$\frac{3}{4} E_g$	50 56	113	164 228
$\vec{K}_i$: [001], $\vec{E}_i$: [100] $\vec{K}_d$: [100], $\vec{E}_d$: [010]	T_{2g}	54 69	113	150 160 172 228 280

Tableau V-2. Positions des pics Raman à 10°K (en cm^{-1})

Compte tenu de la figure (V-4) et du tableau(V-2), nous pouvons attribuer les positions des pics de diffusion Raman du 2ème, 3ème et 4ème ordre correspondant aux modes $A_{1g} + E_g$, aux combinaisons et harmoniques suivantes :

Attribution		Fréquences observées
Combinaison du mode résonant et du mode acoustique	50 + 113 = 163	160
2ème harmonique du mode résonant	2 x 113 = 226	228
Combinaison de 2ème harmonique du mode résonant et du mode acoustique	226 + 50 = 276	277
3ème harmonique du mode résonant	3 x 113 = 339	342
Combinaison de 3ème harmonique du mode résonant et du mode acoustique	339 + 50 = 389	400 Une large bande très faible
4ème harmonique du mode résonant	4 x 113 = 452	457

V-2.b - Etude des spectres Raman obtenus à l'aide du laser à longueur d'onde variable (λ compris entre 5900 et 6200 Å) (T = 10°K)

Cette étude a été réalisée à 10°K, et nous représentons sur les figures(V-6)(V-7) et (V-8) les spectres obtenus pour les longueurs d'onde λ = 5900, 6000 et 6100 Å, c'est-à-dire pour les longueurs d'onde très voisines de celle du maximum de la bande F (λ = 593 nm). Si nous comparons ces spectres à ceux des figures(V-4) et (V-5) obtenus à 10°K à l'aide de la raie 6328 Å du laser He-Ne, avec la même largeur instrumentale, nous constatons que la position des pics Raman coïncide bien avec celles du tableau V-2 à la précision des mesures de fréquence près (2 cm^{-1}) ; la résolution des raies est cependant bien meilleure, ceci provient de la forte intensité du faisceau émis par le laser à colorant.

Le résultat le plus important est la variation de la dépolarisation du mode résonant (112-113 cm^{-1}) et de ses harmoniques en fonction de la longueur d'onde excitatrice. Si I_1 et I_2 représentent respectivement les intensités de la raie pour les 2 cas d'observation : $\vec{K}_i$: [001], $\vec{E}_i$: [010]; $\vec{K}_d$: [100], $\vec{E}_d$: [010] et $\vec{K}_i$: [001], $\vec{E}_i$: [100] ; $\vec{K}_d$: [100], $\vec{E}_d$: [010], nous définirons le facteur de dépolarisation ρ par le rapport $\frac{I_2}{I_1}$. Les diverses valeurs de ρ sont indiquées pour le mode résonant et ses harmoniques. Trois faits se dégagent de cette étude :

- pour une longueur d'onde donnée, le facteur ρ augmente avec l'ordre de l'harmonique
- pour un ordre donné, ρ augmente lorsque la longueur d'onde excitatrice s'approche de celle du maximum de la bande F.
- au voisinage des "conditions de résonance", le facteur de dépolarisation reste constant.

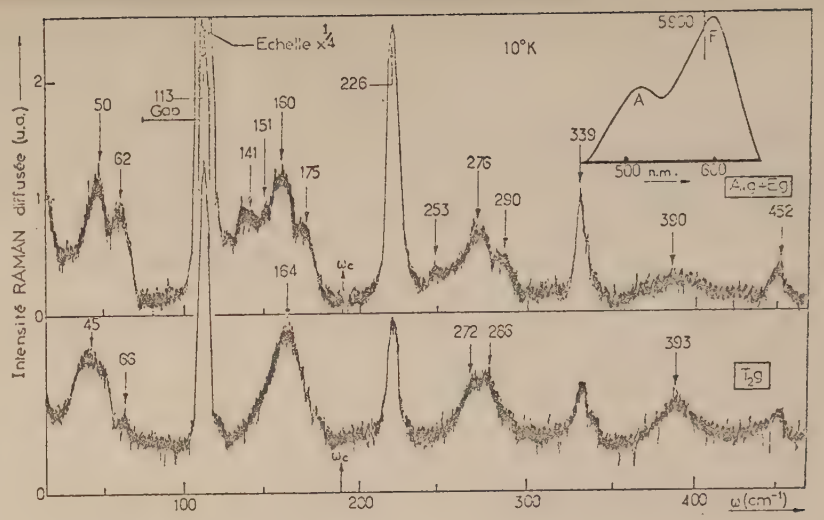


Figure V-6. Spectres Raman de Na I : F, obtenus à l'aide du laser à longueur d'onde variable (λ_{laser} = 5900 Å) - λ_F = 5930 Å - T = 10°K -

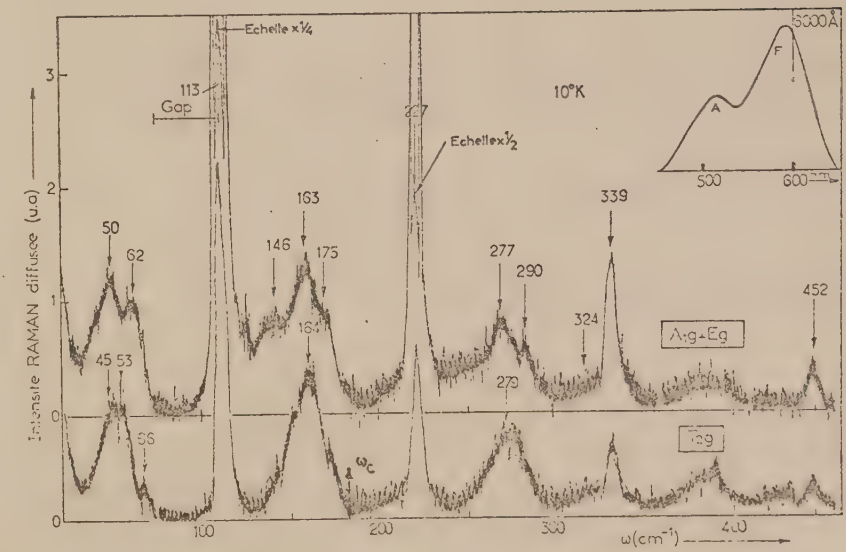


Figure V-7. Spectres Raman de Na I : F obtenus à l'aide du laser à longueur d'onde variable (λ_{laser} = 6000 Å) - λ_F = 5930 Å - T = 10°K -

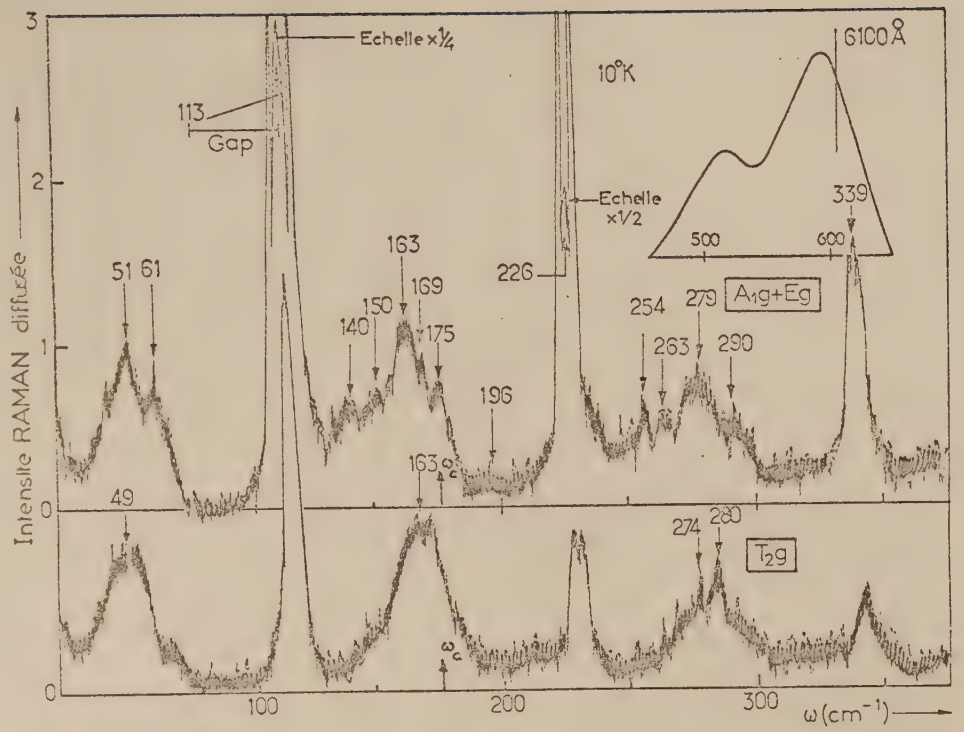


Figure V-8. Spectres Raman de Na I : F obtenus à l'aide du laser à longueur d'onde variable (λ_{laser} = 6100 Å) (λ_F = 5930 Å) - T = 10°K -

Longueur d'onde excitatrice (en Å)		Facteur de dépolarisation		
		1er ordre	2ème ordre	3ème ordre
Laser à colorant	5900 Å	21% ± 1%	35% ± 3%	53% ± 10%
	6000 Å	20% ± 1%	33% ± 3%	43% ± 10%
	6100 Å	18% ± 2%	21% ± 5%	33% ± 10%
	6200 Å	18% ± 2%	non mesurable	non mesurable
Laser à He - Ne	6328 Å	14% ± 5%	18% ± 5%	------

Tableau V-3. Etude du facteur de polarisation à 10°K à l'aide du laser à He-Ne et du laser d'onde variable (λ_F = 5930 Å).

V - 3 - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DIFFUSION RAMAN DE Na I : F PAR EXCITATION AVEC LA RAIE VERTE DU LASER A ARGON-IONISE (λ = 5145 Å)

V-3.a - Spectres Raman, des cristaux Na I, obtenus sous atmosphère de CHI_3

La longueur d'onde excitatrice du laser se situe, approximativement, au sommet de la bande A (515 nm à 80°K) (Fig. V-9a) et dans le pied de la bande F.

1 - Spectres obtenus à 80°K

Ces spectres sont reproduits sur la Fig. (V-9b). L'apparition d'une double bande située à (110-122) cm^{-1}, de symétrie essentiellement A_{1g}, est la différence fondamentale entre ces spectres et ceux effectués à l'aide du laser à He-Ne (632,8 nm) (Fig. V-2 et V-3). L'harmonique 2 de la bande à

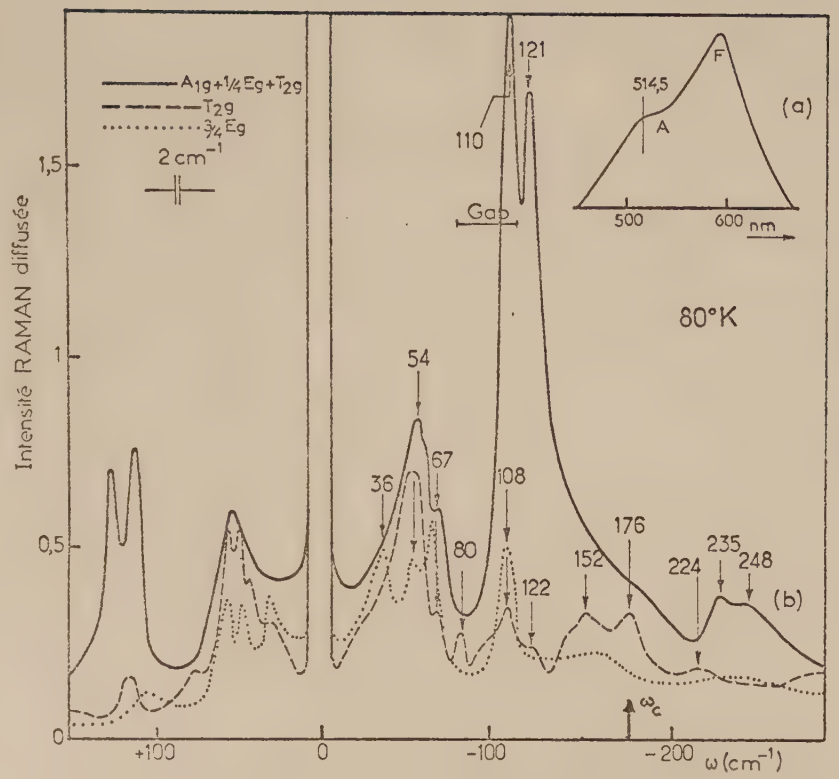


Figure V-9. Spectres Raman de Na I : F obtenus à l'aide du laser à Argon-ionisé (λ_{laser} = 5145 Å) (λ_F = 5950 Å, λ_A = 5150 Å)- T = 80K -

110 cm^{-1} vers 220 cm^{-1} est très faible (ou inexistante) sur le spectre relatif aux modes $A_{1g} + \frac{1}{4} E_g + T_{2g}$. La dépolarisation du mode à 110 cm^{-1} est observée, aussi bien sur le spectre du mode $\frac{3}{4} E_g$, que sur celui du mode T_{2g}. Les positions des pics observés sur les spectres Raman relatifs aux divers modes de vibration sont indiquées sur le tableau V-4.

	Modes observés	A	B	C
$\vec{k}_i$: [001], $\vec{E}_i$: [$\bar{1}$10] $\vec{k}_d$: [110], $\vec{E}_d$: [$\bar{1}$10]	$A_{1g} + \frac{1}{4} E_g + T_{2g}$	54 67	110 121	235 248
$\vec{k}_i$: [001], $\vec{E}_i$: [$\bar{1}$10] $\vec{k}_d$: [$\bar{1}$10], $\vec{E}_d$: [110]	$\frac{3}{4} E_g$	36 54 64	108	165
$\vec{k}_i$: [001], $\vec{E}_i$: [010] $\vec{k}_d$: [$\bar{1}$00], $\vec{E}_d$: [100]	T_{2g}	54 67 80	108 122	152 176 224

Tableau V-4. Positions des pics des spectres Raman de Na I : F (obtenus en présence de CHI_3) à 80°K

Sur les spectres relatifs aux modes $\frac{3}{4} E_g$ et T_{2g} nous pouvons, compte tenu du tableau V-4, rendre compte des combinaisons des modes résonants représentés par la double bande 110-121 cm^{-1} avec les modes acoustiques.

- Sur le spectre du mode $\frac{3}{4} E_g$:

  110 + 64 = 164 $\simeq$ 165

- Sur le spectre relatif au mode T_{2g} :

  121 + 54 = 176 cm^{-1}

2 - Spectres à 10°K

Nous avons reproduit sur la figure V-10 les spectres relatifs aux modes $A_{1g} + E_g$, $\frac{3}{4} E_g$ et T_{2g}. La présence d'une double bande à 110-118 cm^{-1} de symétrie essentiellement A_{1g} est observée, comme dans le cas de la diffusion Raman à 80°K (Fig. V-9).

La position des pics observés sur les spectres Raman relatifs aux trois cas d'observation est indiquée dans le tableau V-5.

	Modes observés	A	B	C
$\vec{k}_i$: [001], $\vec{E}_i$: [010] $\vec{k}_d$: [100], $\vec{E}_d$: [010]	$A_{1g} + E_g$	31 60	110 118	229 251
$\vec{k}_i$: [001], $\vec{E}_i$: [$\bar{1}$10] $\vec{k}_d$: [$\bar{1}$10], $\vec{E}_d$: [110]	$\frac{3}{4} E_g$	31 60	102 114 117	140 166 256
$\vec{k}_i$: [001], $\vec{E}_i$: [010] $\vec{k}_d$: [$\bar{1}$00], $\vec{E}_d$: [100]	T_{2g}	50	110	170

Tableau V-5. Position des pics de diffusion Raman à 10°K.

λ_{laser} = 514,5 nm.

Le problème essentiel est donc l'origine de la double bande à 110-118 cm^{-1} (à 10°K). Comme nous l'avons signalé, nous n'avons pu éviter la formation des centres A dans ces échantillons. C'est la raison pour laquelle nous avons étudié la diffusion Raman d'un échantillon obtenu en atmosphère de HI et dont le spectre d'absorption est uniquement constitué de la bande F après coloration. (Fig. V-11).

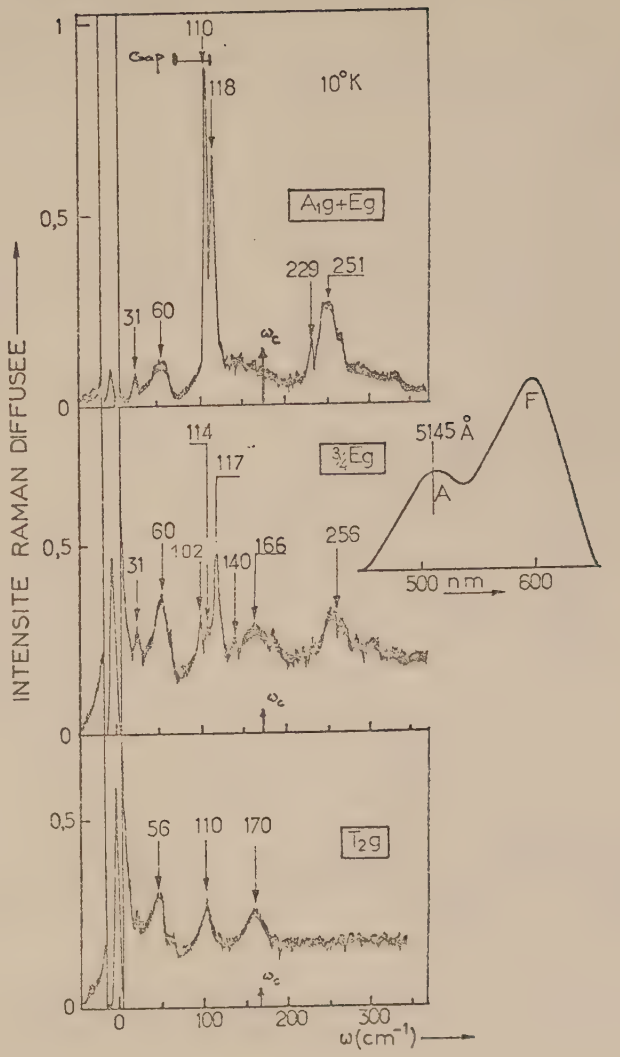


Figure V-10. Spectres Raman de Na I : F obtenus à l'aide du laser à Argon-ionisé (λ_{laser} = 5145 Å) (λ_F = 5830 Å, λ_A = 5100 Å) T = 10°K -

V-3.b - Spectres Raman de Na I obtenus en atmosphère de HI contenant des centres F

Avant coloration, le spectre de diffusion est analogue à celui des cristaux obtenus en atmosphère de CHI_3, il a été attribué au spectre Raman du 2ème ordre intrinsèque de l'iodure de sodium.

Après coloration, on observe le spectre Raman (Fig. V-11) à 80°K, dont les caractéristiques sont les suivantes :

1°) L'apparition de modes de gap, situés à 83 et à 96 cm^{-1}.

2°) Diminution très importante de l'intensité de la bande à 110 cm^{-1} par rapport à celle que l'on observe dans Na I obtenu en atmosphère de CHI_3, et la suppression de la bande située à 118 cm^{-1}. Par conséquent, la bande à 118 cm^{-1} était bien due aux centres A dans Na I obtenu en atmosphère de CHI_3.

3°) L'apparition d'une bande intense à 154 cm^{-1}. Celle-ci est complétement dépolarisée, ce qui est peut-être dû à la qualité polycristalline des échantillons utilisés.

Par ailleurs, nous avons constaté que la bande à 154 cm^{-1} existe également dans le spectre Raman effectué à l'aide du laser He-Ne (Fig. V-12) (λ = 6328 Å). Il est clair, dans ce dernier cas, que le spectre Raman est constitué de celui du centre F et d'un spectre dû à une impureté dont nous ignorons l'origine.

V - 4 - CONCLUSION

Les spectres Raman observés par excitation dans la bande F sont dus aux centres F.

La raie supplémentaire observée à 121 cm^{-1} (à 80°K), par excitation avec la raie laser λ = 5145 Å, est certainement attribuable à une impureté.

Le spectre Raman de Na I (centre F) est surtout constitué d'une raie très intense à 113 cm^{-1} (à 10°K), essentiellement de symétrie A_{1g}, dont le facteur de dépolarisation dépend de la longueur d'onde excitatrice.

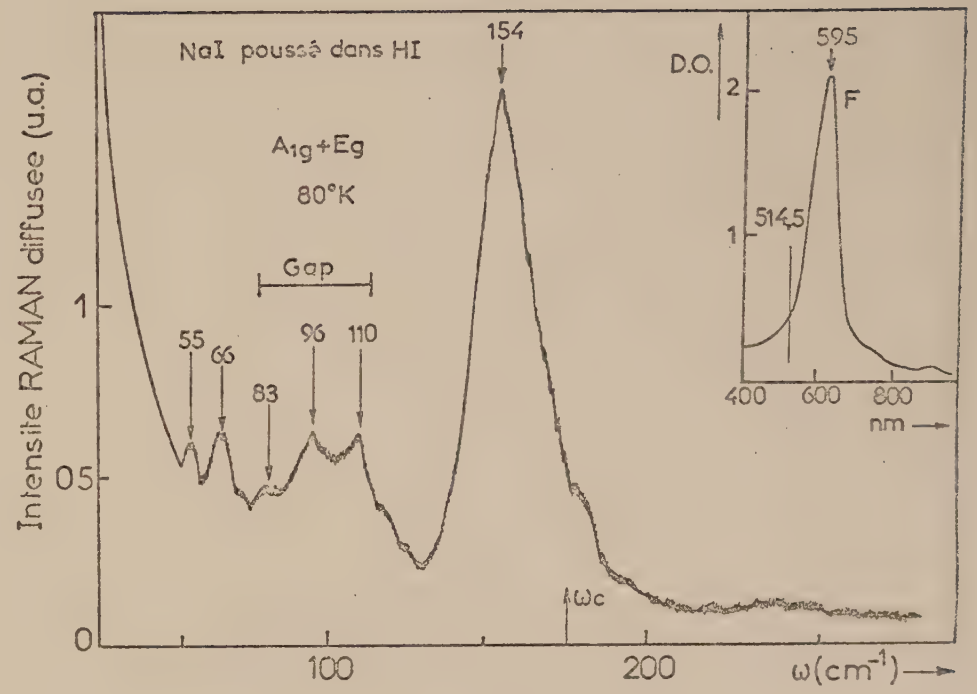


Figure V-11. Spectres Raman de Na I : F (obtenus dans HI) à l'aide du laser à Argon-Ionisé (λ_{laser} = 5145 Å) (λ_F = 5950 Å) - T = 80°K -

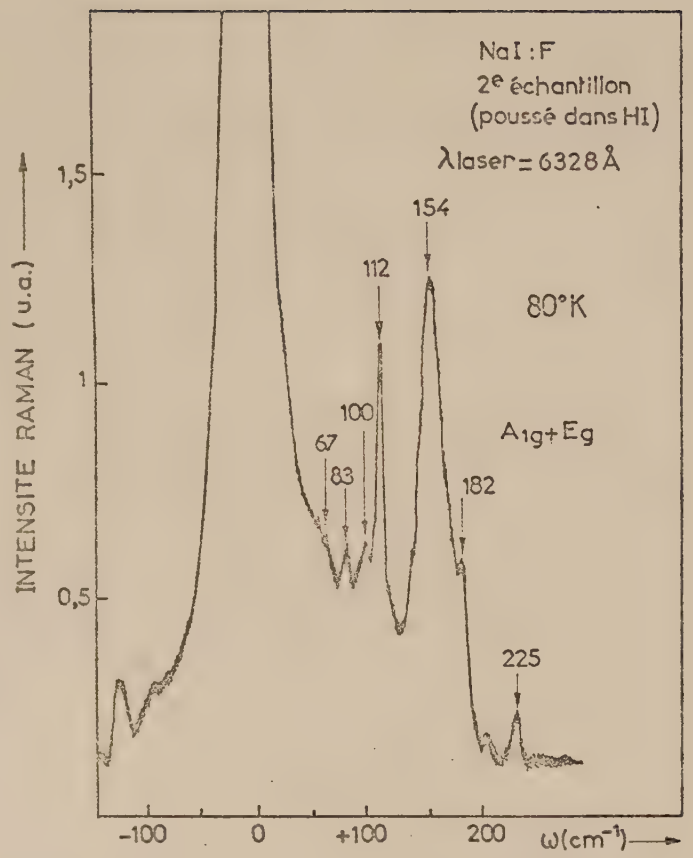


Figure V-12. Spectres Raman de NaI:F (obtenus dans HI) à l'aide du laser à He-Ne (λ_{laser} = 6328 Å) (λ_F = 5950 Å, T = 80°K -

CHAPITRE VI - INTERPRETATION DES SPECTRES DE DIFFUSION RAMAN DES CENTRES F DANS Na I

VI - 1 - RAPPEL DES APPROXIMATIONS FAITES DANS LE CALCUL DE LA DIFFUSION RAMAN PAR LES CENTRES F

La théorie de la diffusion Raman du 1er ordre induite par des impuretés est bien établie lorsque l'énergie des photons incidents diffère notablement de celle d'une bande d'absorption, c'est-à-dire en dehors de la condition de résonance[25]. Le tenseur des polarisabilités est alors réel et symétrique.

Nous avons déjà signalé que la diffusion Raman provient essentiellement de la modulation de la polarisabilité électronique de l'impureté sous l'action des vibrations des ions voisins actives en Raman de symétrie Γ_1 (A_{1g}), Γ_{12} (E_g) et $\Gamma_{25'}$ (T_{2g}). Un calcul quantitatif applicable au centre F a été développé par Benedek et Nardelli[25], il permet d'obtenir les termes du tenseur des polarisabilités Raman en dehors des conditions de résonance. Ce sont les résultats de ce calcul appliqués au centre F dans Na I qui ont été utilisés † et nous rappelons les approximations faites dans cette théorie :

VI-1.a - Calcul de la polarisabilité électronique

1 - Les niveaux virtuels

Nous avons déjà indiqué l'expression de la polarisabilité électronique (Chapitre II § 2). Son calcul nécessite la connaissance de toutes les fonctions d'états électroniques relatives à l'état fondamental et à tous les états excités, puisqu'elle fait intervenir toutes les transitions virtuelles. Le calcul se simplifie en remarquant que la contribution d'une transition virtuelle à la polarisabilité dépend de sa force d'oscillateur et de la différence d'énergie entre celle du photon excitateur et celle de la transition. C'est la raison pour laquelle dans le cas du centre F, seules les transitions virtuelles entre le niveau Γ_1 ("1s") et le premier état excité Γ_4^- ("2p")sont prises en considération. On néglige donc les transitions qui sont responsables de la bande K de très faible force d'oscillateur, et des bandes L_1, L_2, L_3 situées dans l'ultraviolet à la limite de l'absorption fondamentale du cristal.

Comme nous l'avons déjà signalé (Chapitre V), cette approximation, parfaitement justifiée lorsqu'on excite dans la bande F (λ entre 590 et 632.8 nm), risque de ne plus être tout à fait valable par excitation avec la raie λ = 514,5 nm émise par le laser à Argon-ionisé.

2 - Le terme de couplage spin-orbite du centre F à l'état excité est considéré comme négligeable. La justification de cette approximation provient de ce que l'élargissement de la bande F dû au terme de couplage spin-orbite est inférieur à celui qui provient de l'interaction entre l'état excité "2p" et les vibrations du réseau.

L'énergie de couplage spin-orbite n'a pas été mesurée dans Na I, on peut cependant prévoir qu'elle est du même ordre de grandeur que dans KI ($\Delta \tilde{\nu} \simeq 300\ cm^{-1}$). Dans ce dernier cas, des expériences récentes[27] ont montré que cette approximation n'est pas tout-à-fait justifiée. L'introduction du terme de couplage spin-orbite se manifestant par une rupture des régles de sélection classiques[28].

3 - A l'aide de cette approximation le terme du tenseur des polarisabilités peut se mettre sous la forme (Chapitre II, § 2) :

$$P_{\alpha\beta}^{vv'} = \frac{1}{\hbar} \langle v | \left\{ \sum_{i=1}^{3} \frac{2\,\omega_F}{\omega_F^2 - \omega_I^2} \langle 1s | m_\alpha | 2p^{(i)} \rangle \langle 2p^{(i)} | m_\beta | 1s \rangle \right\} | v' \rangle \qquad (VI\text{-}1)$$

où $\frac{\omega_F}{2\pi}$ est la fréquence de la transition relative à la bande F.

† Les calculs numériques ont été effectués par J.P. Buisson.

VI-1.b - Calcul de la variation de la polarisabilité électronique

1 - Dans l'expression des moments dipolaires de transition intervenant dans les termes du tenseur des polarisabilités (VI-1), on néglige la modification des fonctions d'onde électroniques sous l'action des vibrations du réseau (Approximation de Condon). Cette approximation est certainement valable dans les conditions expérimentales de la "quasi-résonance" dans lesquelles la variation de l'énergie de transition sous l'action des vibrations du réseau apporte une contribution prépondérante. C'est le cas de Na I : F excité avec un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 590 et 632.8 nm.

2 - On exprime alors les variations de polarisabilité en se limitant aux déplacements des 6 cations situés en plus proches voisins. La réduction de la représentation naturelle Γ, construite à l'aide des déplacements des 6 ions Na^+ et du centre F, en représentations irréductibles du groupe O_h conduit au résultat suivant :

$$\Gamma = \Gamma_1 (A_{1g}) + \Gamma_{12} (E_g) + \Gamma_{25'} (T_{2g}) + 2\,\Gamma_{15'} (T_{1g}) + 3\,\Gamma_{15} (T_{1u}) \qquad \text{VI-2}$$

La représentation Γ_{15} (T_{1u}) est attribuée à un mode triplement dégénéré de symétrie impaire et, par conséquent, est inactif en Raman.

Le mode $\Gamma_{15'}$ (T_{1g}) est aussi inactif lorsque le tenseur de polarisabilité est symétrique[25], ceci montre alors que chacun des types de mouvements A_{1g}, E_g et T_{2g} n'intervient qu'une seule fois. Nous représentons sur la figure (VI-1) les déplacements des 6 ions Na^+ correspondant à chaque type de mode.

3 - On suppose qu'il n'existe aucune corrélation entre les rayonnements diffusés par chaque centre, et que ceux-ci se comportent, au point de vue de leur structure électronique, comme des centres indépendants. Ceci suppose que la concentration soit suffisamment faible dans tous nos échantillons, une évaluation approximative de le concentration en centre F peut être faite en utilisant la formule de Smakula[15], elle est de l'ordre de 10^{17} à 10^{18}/cm^3.

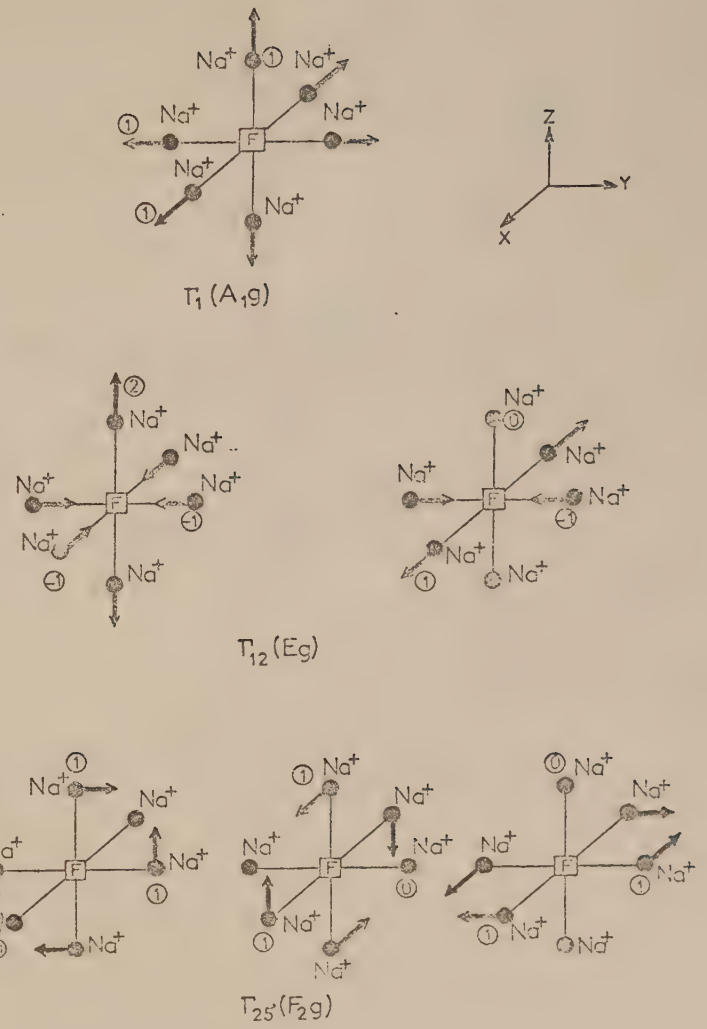


Figure VI-1. Déplacement des premiers proches voisins du centre F dans Na I, au cours des modes de vibration actifs en Raman.

VI - 2 - RESULTATS DE LA THEORIE DE BENEDEK ET NARDELLI[25]

Compte tenu des approximations précédentes, les termes du tenseur de diffusion Raman (Chapitre II, §2), I_{11}, I_{12} et I_{44} sont calculables à l'aide des expressions :

$$I_{11} = \frac{pn(\omega)}{\omega}\left[A^2\ \rho_{11}\ (\omega, A_{1g}) + 8\ B^2\ \rho_{11}(\omega, E_g)\right]$$

$$I_{12} = \frac{pn(\omega)}{\omega}\left[A^2\ \rho_{11}\ (\omega, A_{1g}) - 4\ B^2\ \rho_{11}(\omega, E_g)\right] \qquad \text{VI-3}$$

$$I_{44} = \frac{pn(\omega)}{\omega}\left[\frac{C^2}{3}\ \rho_{11}\ (\omega, T_{2g})\right]$$

p étant un coefficient indépendant de ω .

Dans ces expressions, les quantités $\rho_{11}(\omega, A_{1g})$, $\rho_{11}(\omega, E_g)$ et $\rho_{11}\ (\omega, T_{2g})$ sont les densités d'états projetés correspondant à chaque représentation irréductible active, et sont calculables lorsqu'on précise la dynamique du réseau perturbé par la présence des centres F (voir appendice 1).

L'introduction d'un centre F dans le réseau a essentiellement pour effet de réduire les constantes de forces existant entre le cation et l'anion situé en plus proches voisins (Fig. VI-2). Cette approximation peut sembler assez grossière, elle est cependant acceptable compte tenu de la forte localisation du centre F à l'intérieur de la lacune anionique[26].

Les densités d'états projetés "perturbés" s'expriment en fonction des densités d'états $\rho_{11}^{(o)}(\omega, A_{1g})$, $\rho_{11}^{(o)}(\omega, E_g)$ et $\rho_{11}^{(o)}(\omega, T_{2g})$ du cristal pur et des modifications de constantes de force entre le centre F et ses proches voisins (voir appendice 2). Les densités d'états du cristal pur ont été calculées en utilisant le modèle à coquille dont les caractéristiques sont décrites dans le chapitre I (§3).

Les calculs des densités d'états perturbés ont été effectués en se restreignant aux modifications des constantes de forces suivantes (Fig. VI-2) :

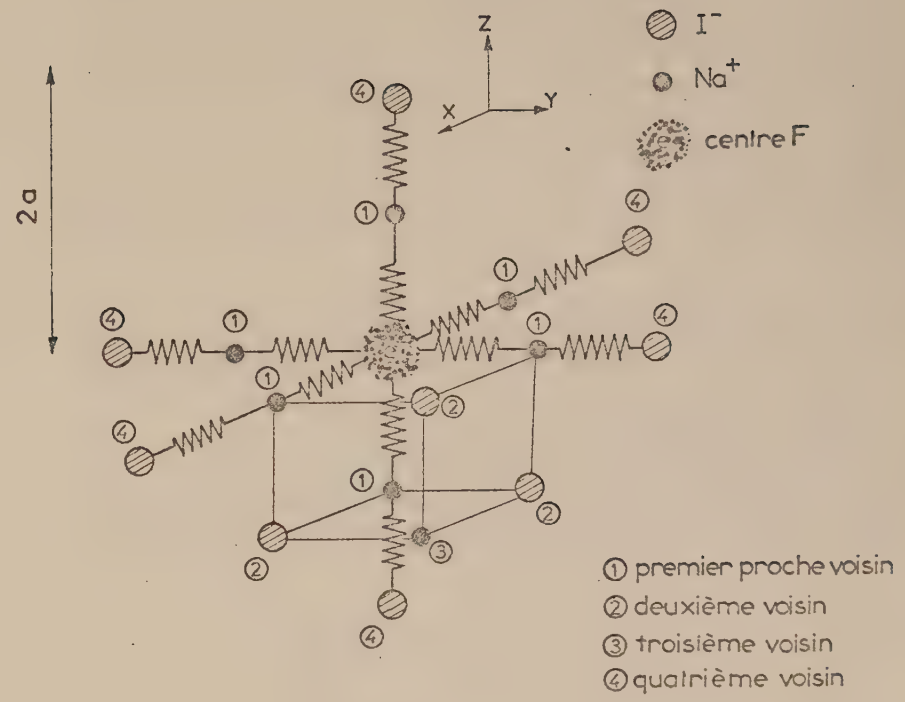


Figure VI-2. Entourage du centre F dans le réseau de Na I

1°) Une diminution de la constante de force longitudinale A_{12} entre le centre F et les 6 ions Na^+ situés en proches voisins. Cette diminution est représentée par le paramètre :

$$\lambda = \frac{\Delta A_{12}}{A_{12}}$$

2°) Une diminution de la constante de force longitudinale entre les premiers proches voisins du centre F et les quatrièmes voisins (les 6 anions) représentée par :

$$\gamma = \frac{\Delta' A_{12}}{A_{12}}$$

3°) une modification de la constante de force transversale entre le centre F et ses premiers proches voisins. Celle-ci n'intervient que pour le mode T_{2g} et elle est représentée par :

$$\lambda = \frac{\Delta B_{12}}{B_{12}}$$

Par ailleurs, on néglige la relaxation du réseau autour du centre F. Une évaluation faite dans le cas de KI par Benedek et Mulazzi[29] montre qu'elle est inférieure à 3,5%.

Les coefficients A, B, C des relations VI-3 expriment les variations de l'énergie de la bande F sous l'effet de déformations qui se transforment comme les fonctions de base des représentations irréductibles A_{1g}, E_g et T_{2g} du groupe O_h. Elles sont habituellement calculées à partir des mesures de variation d'énergie de la bande F sous l'action d'une pression hydrostatique et de contraintes extérieures appliquées suivant les directions $[100]$ et $[110]$ du cristal. Aucune mesure n'a été faite à notre connaissance dans Na I.

VI - 3 - COMPARAISON ENTRE LES RESULTATS CALCULES (en valeurs relatives) ET LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les termes I_{11}, I_{12} et I_{13} du tenseur de diffusion Raman sont reliés aux intensités des spectres Raman relatifs à chaque cas d'observation (tableau VI-1).

$\vec{K}_i$	$\vec{K}_d$	$\vec{E}_i$	$\vec{E}_d$	Termes du tenseur de diffusion Raman	Modes observés
$[00\bar{1}]$	$[\bar{1}00]$	$[010]$	$[0\bar{1}0]$	I_{11}	$A_{1g} + E_g$
$[00\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[\bar{1}10]$	$[1\bar{1}0]$	$\frac{I_{11} - I_{12}}{2}$	$\frac{3}{4} E_g$
$[00\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[\bar{1}10]$	$[00\bar{1}]$	I_{44}	T_{2g}
$[00\bar{1}]$	$[\bar{1}00]$	$[\bar{1}00]$	$[0\bar{1}0]$	I_{44}	T_{2g}

Tableau VI-1. Termes du tenseur de diffusion Raman

Puisque les coefficients A, B, C dans l'expression (VI-3) ne sont pas connus, nous avons déterminés les densités d'états projetés en valeur relative, à partir des densités relatives des spectres Raman Stokes correspondant aux 3 cas d'observation du tableau (VI-1). En effet, compte tenu de (VI-3) :

$$\frac{I_{11} - \frac{4}{3}\left(\frac{I_{11} - I_{12}}{2}\right)}{p A^2} = \frac{n(\omega)}{\omega} \rho_{11}(\omega, A_{1g})$$

$$\frac{\frac{I_{11} - I_{12}}{2}}{6 p B^2} = \frac{n(\omega)}{\omega} \rho_{11}(\omega, E_g) \qquad \text{VI-4}$$

$$\frac{I_{44}}{p C^2} = \frac{n(\omega)}{\omega} \rho_{11}(\omega, T_{2g})$$

où $n(\omega) = \left[1 - \exp(-h\omega/kT)\right]^{-1}$, pour la diffusion "Stokes"

VI-3.a - Détermination des paramètres λ, γ et λ'

Nous avons déterminé les couples de paramètres λ et γ afin de rendre compte des densités d'états projetés perturbés $\rho_{11}(\omega, A_{1g})$ et

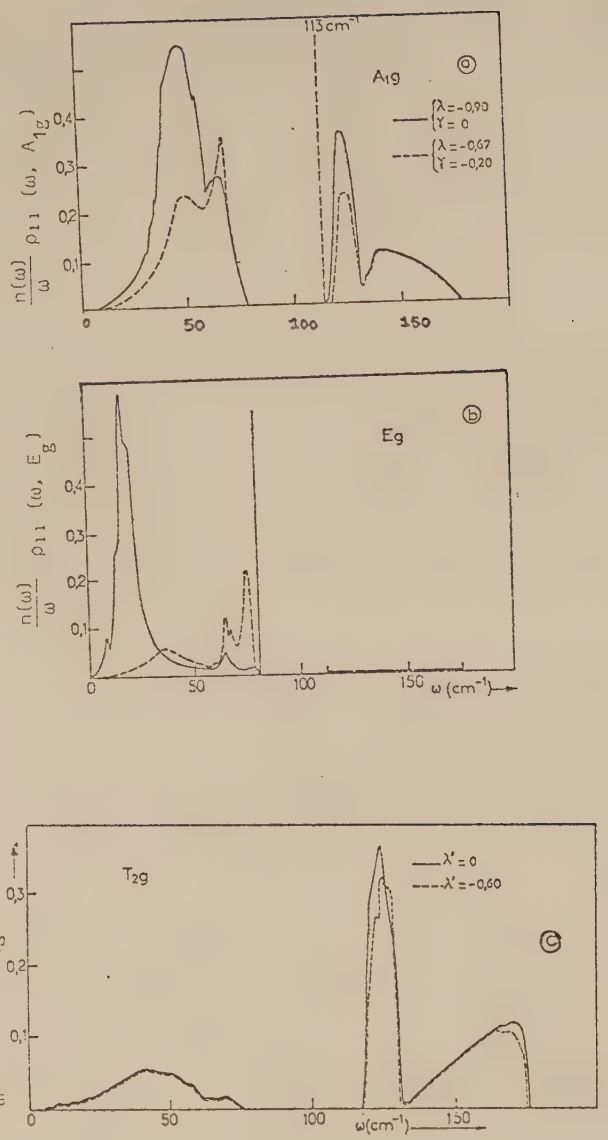


Figure VI-3. Les quantités $\frac{n(\omega)}{\omega}\ \rho_{11}(\omega, \Gamma^{(i)})$ en fonction de $\omega(cm^{-1})$

ⓐ $\frac{n(\omega)}{\omega}\ \rho_{11}(\omega, A_{1g})$ ⓑ $\frac{n(\omega)}{\omega}\ \rho_{11}(\omega, E_g)$ ⓒ $\frac{n(\omega)}{\omega}\ \rho_{11}(\omega, T_{2g})$

$\rho_{11}(\omega, E_g)$. Les quantités $\frac{n(\omega)}{\omega}\ \rho_{11}(\omega, A_{1g})$ et $\frac{n(\omega)}{\omega}\ \rho_{11}(\omega, E_g)$ reliées aux termes du tenseur de diffusion Raman (VI-4) sont représentées en valeurs relatives, en fonction de $\omega(cm^{-1})$ sur la fig. (VI-3a et b).

Les deux couples de paramètres ainsi envisagés, sont respectivement ($\lambda = -0,90$, $\gamma = 0$) et ($\lambda = -0,67$, $\gamma = -0,20$). En effet, pour ces deux choix de couples de paramètres nous avons obtenu un mode résonant de symétrie A_{1g}, situé à 113 cm^{-1}, ce qui est en bon accord avec l'expérience à 10°K (Fig. VI-4). Par contre, en envisageant le couple de paramètres ($\lambda = -0,90$, $\gamma = 0$), on obtient également un mode résonant de symétrie E_g. Ce qui n'est pas observé expérimentalement (Fig. VI-5).

La quantité $\frac{n(\omega)}{\omega}\ \rho_{11}(\omega, T_{2g})$ ne dépend pas des paramètres λ et γ. Nous avons donc été conduits à considérer une modification de la constante de force "transversale" entre le centre F et les premiers proches voisins.

Sur la fig (VI-3.c), nous avons représenté les courbes calculées pour les deux valeurs de λ' ($\lambda' = 0$ et $\lambda' = -0,60$), nous constatons que même une diminution très importante de l'ordre de 60 % ne modifie que très peu la densité d'états projetés relative au mode T_{2g}.

VI-3.b - Comparaison entre les spectres calculés ($\lambda = -0,67$, $\gamma = 0,20$) et les spectres expérimentaux

Nous avons comparé les courbes $\frac{n(\omega)}{\omega}\ \rho_{11}(\omega, A_{1g})$, $\frac{n(\omega)}{\omega}\ \rho_{11}(\omega, E_g)$ (calculées avec $\lambda = -0,67$ et $\gamma = -0,20$) et $\frac{n(\omega)}{\omega}\ \rho_{11}(\omega, T_{2g})$ (calculées avec $\lambda' = -0,90$ ou $\lambda' = 0$) aux spectres de diffusion Raman de Na I (centres F) obtenus par excitation avec la raie $\lambda = 632,8$ nm du laser He-Ne à 10°K.

1 - Spectre "A_{1g}"

Nous ne pouvons, dans aucun cas, observer le mode A_{1g} séparément des autres modes de vibration actifs en Raman. En utilisant le spectre "T_{2g}" comme référence (tableau VI-2), la comparaison entre les spectres actifs aux modes $A_{1g} + E_g$ et $\frac{3}{4} E_g$ nous permet de séparer le spectre Raman attribuable aux modes A_{1g}.

Sur la figure (VI-4), nous avons représenté la quantité $\frac{n(\omega)}{\omega}\ \rho_{11}(\omega, A_{1g})$ en valeur relative et comparée au spectre expérimental "A_{1g}". Le spectre théorique rend compte de la position des 2 pics 54 et 59 cm^{-1}, mais n'interpréte pas bien les rapports de leur intensité respective. Dans le domaine des fréquences optiques se superpose une diffusion Raman du 2ème ordre due à la combinaison des modes acoustiques et du mode résonant. Ce qui peut expliquer le désaccord entre le spectre calculé et expérimental à 160 cm^{-1}.

2 - Spectre "E_g"

L'accord entre les résultats théorique et expérimental est relativement bon dans le domaine des fréquences acoustiques du spectre (Fig. VI-5). Dans le domaine optique, $\frac{n(\omega)}{\omega}\ \rho(\omega, E_g)$ est négligeable. Le désaccord essentiel avec le spectre expérimental provient d'une raie dont la position coïncide avec celle du mode résonant à 113 cm^{-1}. La bande à 164 cm^{-1} peut être, en partie, attribuée au spectre du 2ème ordre résultant de la combinaison entre les modes acoustiques et le mode résonant

3 - Spectre "T_{2g}"

Nous avons finalement représenté sur la figure VI-6 la courbe correspondant à $\frac{n(\omega)}{\omega}\ \rho_{11}\ (\omega, T_{2g})$ en fonction de $\omega(cm^{-1})$. La comparaison entre celle-ci et le spectre expérimental relatif au mode T_{2g} nous montre un bon accord dans le domaine des fréquences acoustiques. Le désaccord essentiel provient encore de la raie à 113 cm^{-1} et coïncide avec le mode résonant.

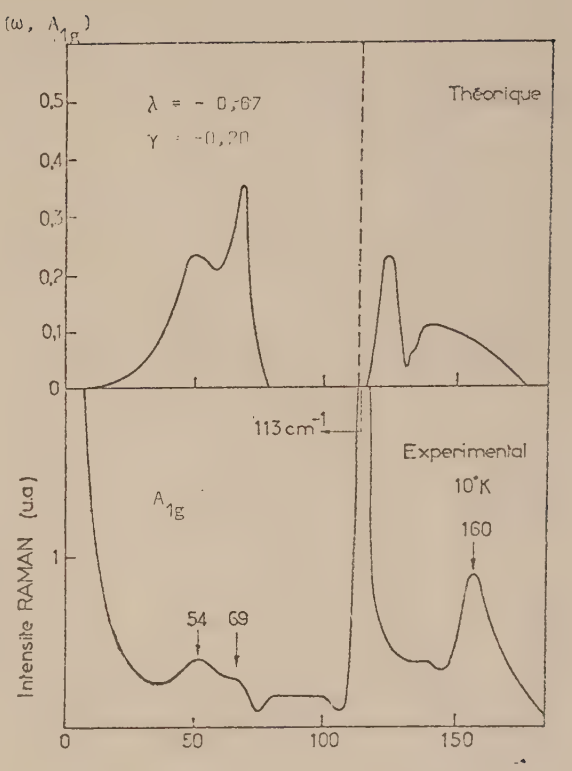


Figure VI- 4. Comparaison entre $\frac{n(\omega)}{\omega}\ \rho_{11}\ (\omega, E_g)$ et le spectre expérimental relatif au mode E_g obtenu à l'aide du laser à He-Ne (λ = 6328 Å) à 10°K

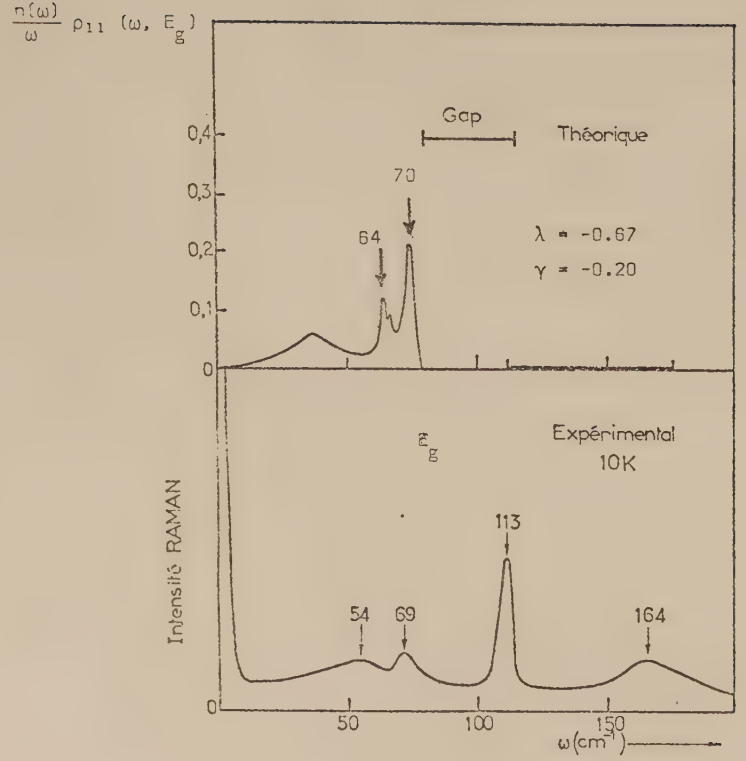


Figure VI-5. Comparaison entre $\frac{n(\omega)}{\omega}\rho_{11}(\omega, E_g)$ et le spectre expérimental relatif au mode E_g obtenu à l'aide du laser à He-Ne (λ = 6328 Å) à 10°K

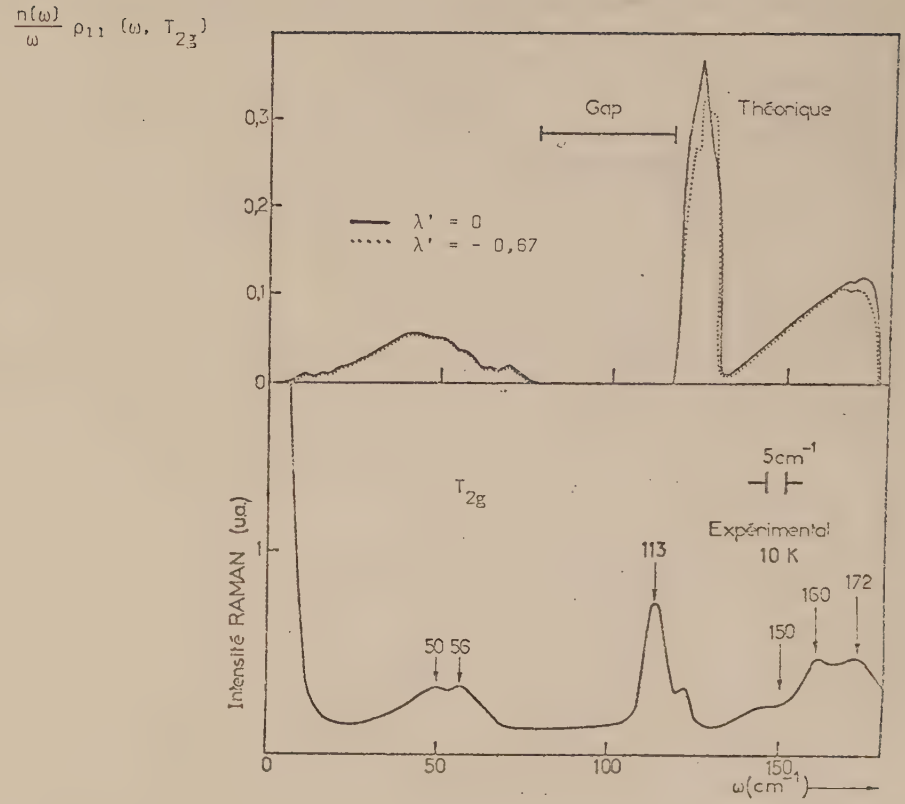


Figure VI-6. Comparaison entre $\frac{n(\omega)}{\omega}\rho_{11}(\omega, T_{2g})$ et le spectre expérimental relatif au mode T_{2g} obtenu à l'aide du laser à He-Ne (λ = 6328 Å) à 10°K

CONCLUSION

On rend compte des positions des pics de diffusion Raman du deuxième ordre en utilisant les courbes de dispersion de phonons expérimentales et calculées à 100°K à l'aide d'un modèle à "coquille". Les variations d'intensité des pics de diffusion Raman sont, en général, bien interprétées lorsqu'on se base sur les variations de population des états vibrationnels calculées à l'aide de la loi de Bose-Einstein. Par contre, cette loi n'interpréte pas la variation d'intensité d'une forte bande à 245 cm^{-1} provenant de la combinaison additive entre les modes LO et LA aux points Σ et Δ de la zone de Brillouin, ainsi que des harmoniques des modes TO aux points X, Δ et Σ de la zone de Brillouin. Un tel résultat pourrait s'interpréter si l'on suppose que la courbe de dispersion des phonons transversaux optiques (TO) varie en fonction de la température. Une telle variation a, en effet, été observée par Woods dans K Br[1].

Le dopage des cristaux de Na I en centres F permet de révèler le spectre Raman du premier ordre perturbé par la présence des défauts. Nous avons montré que la diffusion Raman provient surtout du couplage entre le centre F et un mode optique "résonant" essentiellement de symétrie A_{1g} de fréquence 113 cm^{-1}, c'est-à-dire situé en bordure du "gap".

Le calcul des spectres Raman effectué en dehors des conditions de résonance rend compte de la position des pics de diffusion dans le domaine des fréquences acoustiques, ainsi que du mode résonant à 113 cm^{-1}. La théorie prévoit bien le type de symétrie A_{1g} du mode mais ne rend absolument pas compte de la dépolarisation observée. La dépolarisation de la raie 113 cm^{-1} augmente lorsque la longueur d'onde de la lumière excitatrice tend vers celle du maximum de la bande F. Un résultat analogue a été obtenu dans KI dopé avec des centres F et a été attribué à l'existence du couplage spin-orbite du centre F à l'état excité.

APPENDICE 1

DYNAMIQUE DU RESEAU CONTENANT DES IMPURETES SUBSTITUTIONNELLES

a) Matrice dynamique du réseau perturbé

L'absence de la symétrie d'inversion et de la symétrie de translation du réseau contenant des centres F en site substitutionnel, nous conduit à écrire l'équation du mouvement des ions sous la forme :

$$m\left(\begin{smallmatrix}\ell\\k\end{smallmatrix}\right) u_\alpha^{00}\left(\begin{smallmatrix}\ell\\k\end{smallmatrix}\right) = - \sum_{\beta\ell'k'} \Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix}\ell\ell'\\kk'\end{smallmatrix}\right) u_\beta\left(\begin{smallmatrix}\ell'\\k'\end{smallmatrix}\right) \qquad (1)$$

où $m\left(\begin{smallmatrix}\ell\\k\end{smallmatrix}\right)$ représente la masse des ions dans le réseau perturbé, y compris celle de l'impureté et $\Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix}\ell\ell'\\kk'\end{smallmatrix}\right)$ est la constante de force.

Nous allons chercher dans ce cas une solution harmonique de l'équation de mouvement du type :

$$\vec{u}\left(\begin{smallmatrix}\ell\\k\end{smallmatrix}\right) = m\left(\begin{smallmatrix}\ell\\k\end{smallmatrix}\right)^{-1/2} \vec{U}\left(\begin{smallmatrix}\ell\\k\end{smallmatrix}\right) e^{-i\omega t} \qquad (2)$$

Dans l'hypothèse harmonique, les équations de mouvement dans le réseau parfait sont de la forme : (voir Chapitre I §2)

$$m_k\, u_\alpha^{00}\left(\begin{smallmatrix}\ell\\k\end{smallmatrix}\right) = - \sum_{\beta\ell'k'} \Phi_{\alpha\beta}^{(0)}\left(\begin{smallmatrix}\ell\ell'\\kk'\end{smallmatrix}\right) u_\beta\left(\begin{smallmatrix}\ell'\\k'\end{smallmatrix}\right) \qquad (3)$$

En reportant (3) dans (1) et en remplaçant la forme de la solution (2) nous pouvons écrire :

$$\omega^2 U_\alpha\left(\begin{smallmatrix}\ell\\k\end{smallmatrix}\right) = \sum_{\beta\ell'k'} \left[A_{\alpha\beta}^{(0)}\left(\begin{smallmatrix}\ell\ell'\\kk'\end{smallmatrix}\right) + \Delta_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix}\ell\ell'\\kk'\end{smallmatrix}\right)\right] U\beta\left(\begin{smallmatrix}\ell'\\k'\end{smallmatrix}\right) \qquad (4)$$

où

$$\Delta_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix}\ell\ell'\\kk'\end{smallmatrix}\right) = (m_k\, m_{k'})^{-1/2} \left[\Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix}\ell\ell'\\kk'\end{smallmatrix}\right) - \Phi_{\alpha\beta}^{(0)}\left(\begin{smallmatrix}\ell\ell'\\kk'\end{smallmatrix}\right)\right] - \frac{m\left(\begin{smallmatrix}\ell\\k\end{smallmatrix}\right) - m_k}{m_k} \omega^2\, \delta_{\ell\ell'}\, \delta_{kk'}\, \delta_{\alpha\beta} \qquad (5)$$

représente la correction à la matrice dynamique de Fourier $A_{\alpha\beta}^{(0)}\left(\begin{smallmatrix}\ell\ell'\\kk'\end{smallmatrix}\right)$ du réseau parfait.

Nous avons déjà signalé qu'au cours des modes de symétrie paire actifs en diffusion Raman du premier ordre, le site de l'impureté reste immobile (Chapitre 5 §1). Par conséquent, on en déduit que la correction à la matrice dynamique de Fourier provient d'un changement de la constante de force et la correction relative au changement de masse est inutile. La relation (5) se met alors, sous la forme :

$$\Delta_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \ell\ell', \\ kk' \end{pmatrix} = (m_k\, m_{k'})^{-1/2}\left[\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \ell\ell' \\ kk' \end{pmatrix} - \Phi^{(0)}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \ell\ell' \\ kk' \end{pmatrix}\right] \qquad (6)$$

La relation (4) peut se représenter sous la forme matricielle suivante :

$$(A^{(0)} + \Delta - \omega^2 I)\, U = 0 \qquad (7.a)$$

soit

$$(A - \omega^2 I)\, U = 0 \qquad (7.b)$$

A est la matrice dynamique de Fourier du réseau perturbé.

b) Matrice "Fonction de Green" relative au réseau perturbé

On définit la matrice "fonction de Green" du réseau perturbé par :

$$G(\omega^2) = (A - \omega^2 I)^{-1} \qquad (8)$$

Cette matrice peut être exprimée en fonction des vecteurs du déplacement du réseau perturbé[5] obtenus par la relation (7.b). Ces vecteurs constituent une base complète orthonormée "ket $|\ell\rangle$ et "bra" $\langle\ell|$. La relation (8) peut alors s'écrire :

$$G(\omega^2) = \sum_{\ell} \frac{|\ell\rangle\langle\ell|}{\omega_\ell^2 - \omega^2} \qquad (9)$$

Compte tenu de la définition de la fonction de Dirac nous avons :

$$\lim_{\varepsilon \to 0^+} \mathrm{Im}\, \frac{1}{\omega_\ell^2 - \omega^2 - i\varepsilon} = \frac{\pi}{2\omega}\, \delta(\omega_\ell - \omega) \qquad (10)$$

où Im représente la partie imaginaire.

Grâce à l'emploi de la fonction de Dirac, la partie imaginaire de la matrice "fonction de Green" se représente de façon suivante :

$$\mathrm{Im}\, G(\omega^2) = \frac{\pi}{2\omega} \sum_{\ell} |\ell\rangle\langle\ell|\, \delta(\omega_\ell - \omega)$$

c) Coordonnées symétriques relatives aux premiers proches voisins du centre F

Les coordonnées symétriques sont des combinaisons linéaires des composantes cartésiennes des déplacements des ions Na^+ situés en premiers proches voisins du centre F (Fig. VI-1). Ces coordonnées symétrique $Q_1(\omega, \Gamma^{(i)})$ relative au mode $\Gamma^{(i)}$ s'écrivent[31] :

$$Q_1(\omega, A_{1g}) = \frac{1}{\sqrt{6}}\left[U_x^{Na^+}(r_0\vec{i}) - U_x^{Na^+}(-r_0\vec{i}) + U_y^{Na^+}(r_0\vec{j}) - U_y^{Na^+}(-r_0\vec{j}) + U_z^{Na^+}(r_0\vec{k}) - U_z^{Na^+}(-r_0\vec{k})\right]$$

$$Q_1(\omega, E_g^{(1)}) = \frac{1}{\sqrt{12}}\left[U_x(r_0\vec{i}) - U_x(-r_0\vec{i}) + U_y(r_0\vec{j}) - U_y(-r_0\vec{j}) + 2U_z(r_0\vec{k}) - 2U_z(-r_0\vec{k})\right] \qquad (11)$$

$$Q_1(\omega, E_g^{(2)}) = \frac{1}{2}\left[U_x(r_0\vec{i}) - U_x(-r_0\vec{i}) + U_y(r_0\vec{j}) - U_y(-r_0\vec{j})\right]$$

$$Q_1(\omega, T_{2g}^{(1)}) = \frac{1}{2}\left[U_z^{Na^+}(r_0\vec{j}) - U_z^{Na^+}(-r_0\vec{j}) + U_x^{Na^+}(r_0\vec{k}) - U_x^{Na^+}(-r_0\vec{k})\right]$$

$$Q_1(\omega, T_{2g}^{(2)}) = \frac{1}{2}\left[U_z^{Na^+}(r_0\vec{i}) - U_z^{Na^+}(-r_0\vec{i}) + U_x^{Na^+}(r_0\vec{k}) - U_x^{Na^+}(-r_0\vec{k})\right]$$

$$Q_1(\ ,\ T_{2g}^{(3)}) = \frac{1}{2}\left[-U_x(r_0\vec{j}) + U_x(-r_0\vec{j}) - U_y(r_0\vec{i}) + U_y(-r_0\vec{i})\right]$$

où $\vec{i}$, $\vec{j}$, $\vec{k}$ sont les vecteurs unitaires suivant les axes Ox, Oy et Oz et $U_x^{Na^+}(r_0\vec{i})$ est la composante suivant l'axe x du déplacement de l'ion Na^+ distant de r_0 du centre F.

c) Densité d'états projetés "perturbés"

La densité d'états projetés "perturbés" relative aux déplacements des ions Na^+, situés en premiers proches voisins du centre F au cours du mode de vibration , actif en Raman s'obtient par :

$$\rho_{11}(\omega, \Gamma) = f^{-1}(\Gamma) \sum_{\ell} \sum_{j} \langle Q_1(\Gamma^{(j)}) | \ell \rangle \langle \ell | Q_1(\Gamma^{(j)}) \rangle \delta(\omega_\ell - \omega) \qquad (12)$$

où $f(\Pi)$ est le degré de dégénérescence de Γ et $Q_1(\Gamma^{(j)})$ la $j^{ème}$ coordonnée symétrique relative à la représentation .

On peut à l'aide de (10) faire apparaître la matrice "fonction de Grae" relative au réseau perturbé dans la relation (12). Ceci nous conduit à écrire :

$$\rho_{11}(\omega, \Gamma) = f^{-1}(\Gamma) \times \frac{2}{\pi} \omega \sum_{j} \mathrm{Im} \langle Q_1(\Gamma^{(j)}) G(\omega^2) | Q_1(\Gamma^{(j)}) \rangle \qquad (13)$$

APPENDICE 2

a) Densité d'états projetés "non perturbés"

La matrice "Fonction de Green" du réseau perturbé (appendice 1, relation 13) peut se mettre sous la forme suivante :

$$G(\omega^2) = (A^{(0)} + \Delta - \omega^2 I)^{-1} = (A^{(0)} - \omega^2 I)^{-1} (I + \Delta (A^{(0)} - \omega^2 I)^{-1})^{-1}$$

ou bien

$$G(\omega^2) = G^{(0)}(\omega^2) (I + \Delta G^{(0)}(\omega^2))^{-1} \qquad (1)$$

où $G^{(0)}(\omega^2)$ est la matrice dynamique du réseau parfait. Cette matrice peut être exprimée en fonction des vecteurs déplacements $\vec{U}(k, q, \lambda\rangle$ (notés $|q\lambda\rangle$) relatifs à la valeur propre $\omega^2(q\lambda)$ de la matrice dynamique $A^{(0)}$ relative au réseau parfait.

$$G^{(0)}(\omega^2) = \sum_{q} \frac{|q\lambda\rangle \langle q\lambda|}{\omega_{q\lambda}^2 - \omega^2} \qquad (2)$$

De même que pour le réseau parfait on pourrait définir la densité d'états propjetés "non perturbés" ayant la forme :

$$\rho_{11}^{(0)}(\omega, \Gamma) = f^{-1}(\Pi) \times \frac{2}{\pi} \omega \sum_{j} \mathrm{Im} \langle Q_1(\Gamma^{(j)}) | G^{(0)}(\omega^2) | Q_1(\Gamma^{(j)}) \rangle \qquad (3)$$

b) Relation entre $\rho_{11}(\omega,\Gamma)$ et $\rho_{11}^{(0)}(\omega, \Gamma)$

On se limite aux mouvements des ions Na^+ situés en plus proches voisins du centre F. De plus on ne considère que le changement des constantes de force entre le centre F et ses ions, la quantité $\langle Q_1(\Gamma^{(j)}) | G(\omega^2) | Q_1(\Gamma^{(j)}) \rangle$ intervenant dans l'expression de la densité d'états projetes (appendice 1) peut s'exprimer sous la forme suivante [5] :

$$\langle Q_1(\Gamma^{(j)} | G(\omega^2) | Q_1(\Gamma^{(j)}) \rangle = \frac{\langle Q_1(\Gamma^{(j)}) | G^{(0)}(\omega^2) | Q_1(\Gamma^{(j)}}{1 + \langle Q_1(\Gamma^{(j)}) | G^{(0)}(\omega^2) | Q_1(\Gamma^{(j)} \Delta_{11}} \qquad (4)$$

où Δ_{11} représente la modification de constante de force entre le centre F et ses premiers proches voisins et dans notre calcul est égal à $\frac{\lambda}{(m_{Na^+} + m_{I^-})^{-1/2}}$

(Chapitre VI, §2).

Par conséquent, la densité d'états projetés "perturbés" $\rho_{11}(\omega, \Gamma)$ peut s'exprimer en fonction de la densité d'états projetés "non perturbés" $\rho_{11}^{(0)}(\omega, \Gamma)$ (relation 3) par

$$\rho_{11}(\omega, \Gamma) = \frac{\rho_{11}^{(0)}(\omega, \Gamma)}{\left|1 + \Delta_{11}\ \mathrm{Re}\right|^2 + \left|\Delta_{11}\ \mathrm{Im}\right|^2} \qquad (5)$$

où : Re = Partie réelle de $\langle Q_1(\Gamma^{(j)}) \left| G^{(0)}(\omega^2) \right| Q_1(\Gamma^{(j)}) \rangle$

Im = " imaginaire " "

c) Courbes de densité d'états projetés "non perturbés" relatives aux divers modes de vibration actifs en Raman

Nous avons calculé les histogrammes $\rho_{11}^{(0)}(\omega, A_{1g})$ $\rho_{11}^{(0)}(\omega, E_g)$ et $\rho_{11}^{(0)}(\omega, T_{2g})$ en utilisant le modèle à coquille expliqué au chapitre I §4.b. Ils sont représentés figure 1 (a, b et c).

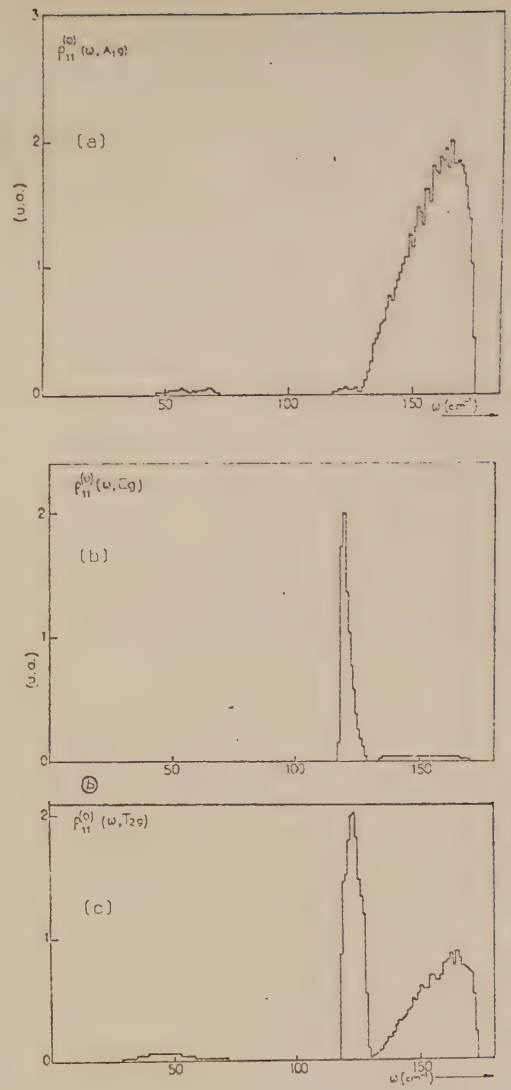


Figure 1. Densité d'états projetés "non perturbés" relative à chaque mode de vibration actif en Raman

(a) $\rho_{11}^{(0)}(\omega, A_{1g})$ - (b) $\rho_{11}^{(0)}(\omega, E_g)$ - (c) $\rho_{11}^{(0)}(\omega, T_{2g})$

REFERENCES

1. A.D.B. Woods, B.N. Brockhouse and R.A. Cowley - Phys. Rev. Vol. 131 - n°3 - 1025 (1963) -
2. R.A. Cowley, W. Cochran - Phys. Rev. Vol. 131 - n°3 - 1030 (1963) -
3. A.D.B. Woods, W. Cochran and B.N. Brockhouse - Phys. Rev. Vol. 119 - n°3 - 980 (1960) -
4. A.Sadoc - J. Phys. Chem. Solids, Vol. 35 p. 223 (1974) -
5. T. Timusk and M. Klein - Phys. Rev. Vol 141 - n°2 - 664 (1966) -
6. A.M. Karo and J.R. Hardy - Phys. Rev. Vol. 129 - n°5 - 2024 (1963) -
7. M. Born and K. Huang (Dynamical Theory of crystal lattice) Oxford (1962) -
8. J.P. Mathieu, H. Poulet (spectres de vibration et symétrie des cristaux) (Gourdon & Breach) (1970) -
9. E. Brustein - Phys. Rev. Vol. 139 - 4 A - A 1239 (1965) -
10. B.S. Agrawal, R.D. Kirby and J.R. Hardy - Phys. Rev. B - 5153 (1976) -
11. Krishnan and Krishnamurthy - Z. Physik - 175 - 440 (1963) -
12. M. Krauzman - C.R. Acad. Sc. Paris 148 - Série B -(1969) -
13. Couture L. et Mathieu J.P. - Ann. Phys. (Paris) 3, 521 (1948) -
14. R.A. Cowley - Proc. Phys. Soc. Vol. 84 - 281 (1964) -
15. Schulman and Compton (Color centers in Solids) Pergamon Press (Oxford) (1963) -
16. R.I. Didyk, M.V. Pashkovski and N.A. Tsal VDC 548 - 462 (1965) -
17. C.J. Delbecq and P.H. Yuster - Phys. Rev. Vol. 104 - n°3 - 605 (1965) -
18. D. Bäuerle and B. Fritz - Phys. Stat. Sol. 24, 207 (1967) -
19. H. Ivey - Phys. Rev. Vol. 72 - n°4 - 341 (1947) -
20. C.H. Henry et C.P. Slichter (Physics of Color Centers - W.B. Fowler) - (Academic Press) 351 (1968) -
21. F. Lüty (Physics of Color centers - W.B. Fowler) - (Academic Press) 182 (1968) -
22. H. Ohkura - Phys. Rev. Vol. 136 - n°2 - A 446 - (1964) -
23. D.S. Mc Clure - Solid State Physics IX 339 (1959) -
24. C.H. Henry - Phys. Rev. Vol. 152 - n°2 - 699 (1966) -
25. G. Benedek and G.F. Nerdelli - Phys. Rev. Vol. 154 - n°3 - 872 (1967) -
26. B.S. Gourary et F.J. Adrian - Phys. Rev. Vol. 105 - n°3 - 872 (1967)-
27. J.P. Buisson, A. Sadoc, L. Taurel and M. Billardon - Third Int. Conf. on Light Scattering in Solids-Campinas (197
28. E. Mulazzi and N. Trezi - Solid. State Commun. Vol. 18 721 (1976)
29. G. Benedek, E. Mulazzi - Phys. Rev. Vol. 179 - n°3 - 905 (1969) -
30. J.P. Buisson, M. Ghomi and L. Taurel - Solid. State Commun. Vol. 18, 513 (1976) -
31. G.P. Montgomery Jr. and Miles V Klein - Phys. Rev. B, Vol. 6, n°10, 4047 (1972) -